



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE**

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**ANALÝZA ORGANICKÝCH LÁTEK PŘÍTOMNÝCH V  
BIOUHLU**

ANALYSIS OF ORGANIC SUBSTANCES PRESENT IN BIOCHAR

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Ondřej Bača**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Ludmila Mravcová, Ph.D.**

**BRNO 2021**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1480/2020 Akademický rok: 2020/21  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Student: **Bc. Ondřej Bača**  
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace  
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace  
Vedoucí práce: **Ing. Ludmila Mravcová, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Analýza organických látek přítomných v biouhlu

### Zadání diplomové práce:

1. Zpracovat literární rešerši zaměřenou na organické sloučeniny přítomné v biouhlu, jejich původ, biodostupnost.
2. Extrakce a analýza různých vzorků biouhlu, včetně vzorků po aplikaci v půdě.
3. Ověřit metodu thermochemolýzy pro analýzu biouhlu.
4. Získané výsledky vhodně zpracovat a zhodnotit.

### Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Ondřej Bača  
student(ka)

-----  
Ing. Ludmila Mravcová, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá analýzou organických látek, které jsou přítomny v biouhlu. Biouhel obsahuje množství organických sloučenin, které mohou být toxické a také karcinogenní pro živé organismy. Aby mohl být biouhel využit pro zlepšení půdních vlastností nebo využit k dalším aplikacím, je třeba nejprve deklarovat jeho nezávadnost k čemuž slouží příslušné evropské nebo mezinárodní certifikace. Pro stanovení organických látek, které mohou být v biouhlu přítomny, byly vytvořeny příslušné evropské a mezinárodní normy.

Teoretická část práce byla zaměřena na vybrané organické látky, na proces pyrolýzy a termochemolýzy, charakteristiku biouhlu a na použité analytické metody. Experimentální část se skládala nejprve z extrakce vzorků toluenem a následně byly stanoveny koncentrace 38 polycyklických aromatických uhlovodíků na GC-MS. Kvalitativní analýza byla provedena metodou dvoudimenzionální plynové chromatografie. Vzorky biouhlu byly podrobeny také termochemolýze. Poté byly opět analyzovány na GC-MS. V obou použitých metodách bylo nalezeno velké množství látek z řad PAHs, karboxylových kyselin, aminů, substituovaných naftalenů ad., a také menší množství např. polychlorovaných bifenyků.

## **ABSTRACT**

This master's thesis deals with the analysis of organic substances, which are present in biochar. Biochar contains a number of organic compounds, that can be toxic and also carcinogenic to living organisms. In order for biochar to be used to improve soil quality or to be used for other applications, its safety must be declared by European or international certifications. Relevant European and international standards have been created for the determination of organic substances, that could be present in biochar.

The theoretical part of the thesis was focused on selected organic substances, the process of pyrolysis and thermochemolysis, biochar characterisation and the used analytical methods. The experimental part of the thesis consisted of extraction with toluene and after that the determination of concentration of the 38 polycyclic aromatic hydrocarbons was performed. Qualitative analysis was performed by two-dimensional gas chromatography. Biochar samples were also subjected to thermochemolysis method and then they were analysed on GC-MS again. In both analytical methods, a large number of substances from groups such as PAHs, carboxylic acids, amines, substituted naphthalenes etc. was found, as well as smaller number of eg. polychlorinated biphenyls.

## **Klíčová slova**

Polycyklické aromatické uhlovodíky, Polychlorované bifenyly, pyrolýza, biouhel, termochemolýza, extrakce, plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií

## **Keywords**

Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, pyrolysis, biochar, thermochemolysis, extraction, gas chromatography-mass spectrometry

BAČA, Ondřej. *Analýza organických látek přítomných v biouhlu*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131453>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Ludmila Mravcová.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych poděkoval své vedoucí Ing. Ludmile Mravcové, Ph.D. za její ochotu, trpělivost, odborné rady při práci v laboratoři a také za konzultace, které byly velmi nápomocné při zpracování výsledků.

## OBSAH

1	Úvod.....	8
2	Teoretická část .....	10
2.1	Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs).....	10
2.1.1	Fyzikální a chemické vlastnosti PAHs.....	12
2.1.2	Zdroje PAHS .....	12
2.1.3	Tvorba PAHs během pyrolýzy .....	12
2.1.4	Zdravotní rizika PAHS .....	13
2.1.5	Využití PAHs .....	13
2.2	Polychlorované bifenyly (PCBs).....	13
2.2.1	Fyzikální a chemické vlastnosti PCBs .....	14
2.2.2	Zdroje PCBs .....	15
2.2.3	Cesta PCBs do životního prostředí.....	15
2.2.4	Zdravotní rizika PCBs .....	16
2.3	Pyrolýza.....	16
2.3.1	Typy pyrolýzy .....	16
2.3.1.1	Pomalá Pyrolýza .....	17
2.3.1.2	Středně rychlá pyrolýza .....	17
2.3.1.3	Rychlá pyrolýza .....	17
2.3.1.4	Mikrovlnná pyrolýza .....	18
2.4	Biouhel .....	18
2.4.1	Druhy biomasy .....	19
2.4.2	Biouhel z gastroodpadu .....	19
2.4.3	Biouhel z čistírenských kalů .....	19
2.4.3.1	Aplikace biouhlu.....	20
2.4.3.2	Výroba a aplikace biouhlu v odborných studiích .....	21
2.4.3.3	Aplikace biouhlu v půdě .....	22
2.5	Termochemolýza.....	22
2.5.1	Princip termochemolýzy .....	22
2.5.2	Termochemolytická činidla.....	22
2.5.3	Druhy termochemolýzy.....	23
2.5.4	Aplikace termochemolýzy.....	23
2.6	Extrakce.....	24

2.6.1	Vysokotlaká extrakce rozpouštědlem (PSE) .....	24
2.6.2	Extrakce PAHs z biouhlu .....	25
2.7	Plynová chromatografie .....	26
2.8	Hmotnostní spektrometrie .....	27
2.9	Plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GC-MS) .....	28
2.9.1	GC-MS využívané při analýze biouhlu v odborné literatuře .....	28
2.10	Normy využívané pro analýzu biouhlu .....	29
2.10.1	Evropská legislativa pro stanovení PAHs analogická s DIN EN 15527: 2008-9 (extrakce toluenem) a DIN EN 16181: 2019-08 s druhou extrakční metodou (EBC norma) .....	29
2.10.2	US EPA metoda 3540C a US EPA metoda 8270E (IBI norma) .....	30
2.10.3	US EPA metoda 8082A (IBI norma) .....	30
2.10.4	US EPA metoda 8275A (IBI norma) .....	30
3	Experimentální část .....	31
3.1	Použité chemikálie .....	31
3.2	Použité standardy .....	31
3.3	Použité plyny .....	32
3.4	Použité přístroje .....	32
3.5	Použitý software .....	33
3.6	Použité vzorky .....	33
3.7	Příprava kalibrační řady .....	36
3.8	Příprava vzorků .....	37
3.9	Extrakce vzorků .....	37
3.10	Odpaření rozpouštědla .....	38
3.11	Přečišťování vzorků .....	40
3.12	Postup termochemolýzy .....	40
3.13	Plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem .....	41
3.13.1	Metoda SIM pro stanovení PAHs a PCBs .....	43
4	Výsledky a diskuze .....	45
4.1	Kalibrace metodou vnitřního standardu .....	45
4.2	Mez detekce a mez stanovitelnosti .....	45
4.3	Výtěžnost vnitřního standardu po extrakci a sušení .....	47
4.4	Srovnání přečištěných a nepřečištěných vzorků .....	47
4.5	Srovnání výsledků tepelné a slabé mikrovlnné pyrolýzy .....	48

4.6	Srovnání výsledků na základě velikosti ČOV, odkud byly vzorky získány .....	50
4.7	Srovnání různých biouhlů z gastroodpadů .....	53
4.8	Srovnání biouhlu při použití rozdílné biomasy .....	53
4.9	Srovnání různých frakcí komerčních biouhlů .....	54
4.10	Shrnutí kvantitativní analýzy .....	56
4.11	Využití dvoudimenzionální plynové chromatografie pro analýzu extraktu biouhlu	59
4.12	Výsledky analýzy po termochemolýze .....	60
5	Závěr .....	62
6	Zdroje .....	63
7	Seznam použitých zkratk.....	70
8	Přílohy .....	72

# 1 Úvod

Díky rapidnímu nárůstu urbanizace, industrializace a neustálému zvyšujícímu se počtu obyvatel byl v posledních letech zaznamenán mezi různými evropskými, mezinárodními i akademickými organizacemi zvýšený zájem o osud odpadu, jelikož jeho produkce rovněž neustále stoupá. Kvůli špatnému a neefektivnímu nakládání s odpadem, dochází k celé řadě ekonomických, sociálních a zejména ekologických problémů [1].

Přestože je s těmito problémy mimo akademiků a různých ekologických organizací seznámena i širší veřejnost, faktem zůstává, že téměř jedna třetina všech vyprodukovaných potravin je ztracena ve formě gastroodpadu, což je přibližně rovno 1,3 miliardám tun za rok [1]. Následným rozkladem gastroodpadu je uvolněno 3,49 miliard tun oxidu uhličitého [2]. Intenzivní produkce potravin s sebou přináší spoustu negativních environmentálních problémů, jakými jsou odlesňování, půdní eroze, nezpracovaný odpad zase způsobuje například znečišťování vody a vzduchu. Další negativní dopady přináší také vznik skleníkových plynů způsobené, jak produkcí, ale také transportem, skladováním a také konečným zpracováním gastroodpadu [1]. Právě jeho obrovské množství je největší mírou zastoupeno v běžném komunálním odpadu, který je následně vyvážen na skládky, kde podléhá rozkladu [2].

Při procesu čištění odpadní vody vzniká odpad v podobě čistírenského kalu. Přestože je množství odpadních kalů oproti ostatnímu odpadu poměrně nízké, jejich objem každoročně stoupá, jak v České republice, tak i v celé řadě dalších zemí Evropské unie [3]. Odpadní kaly jsou navíc posuzovány jako nebezpečný odpad, díky množství patogenních mikroorganismů, které jsou v čistírenských kalech přítomny, a proto je tento odpad usměrňován českou, popř. evropskou legislativou. Ačkoliv je podle české legislativy skládkování odpadních kalů zakázáno, je přesto vykazováno poměrně ve velké míře, až 50 000 tun za rok [4].

Z důvodu těchto problémů projevila řada států [5] včetně všech zemí Evropské unie snahu o celkové snížení množství vyprodukovaného odpadu, ale také o jejich efektivnější zpracování [6]. Tato snaha spočívá především v redistribuci potravin, recyklaci gastroodpadu pro hospodářská zvířata, kompostováním, anaerobní digestí a také vývojem nových technologií pro zpracování odpadů. Mezi tyto technologie patří také termochemická přeměna biomasy (gastroodpad, odpadní kaly ad.), díky čemuž dojde ke zužitkování této odpadní biomasy. Mezi termochemické procesy se řadí spalování, zplyňování a **pyrolýza**. Pyrolýzou biomasy vznikají tři základní produkty, kterými jsou **biouhel**, pyrolýzní olej a pyrolýzní plyn (syngas). Pyrolýzní olej i pyrolýzní plyn nachází uplatnění jako alternativní paliva [5], zatímco využití biouhlu v minulosti spočívalo ve zlepšení půdních vlastností. V současnosti se již rozvíjí využití biouhlu mimo zemědělství také v mnoha dalších odvětvích, jakými jsou textilní průmysl, stavebnictví, ale také se může uplatňovat při čištění vod [7] například od těžkých kovů nebo léčiv [8].

Aby mohl být biouhel využíván, je nejprve třeba prokázat jeho zdravotní nezávadnost. Nezávadnost biouhlu se prokazuje tzv. certifikacemi, a aby mohl být biouhel certifikován nesmí přesáhnout limitní koncentrace určitých látek, jakými jsou těžké kovy (Pb, Hg, apod.) a organické látky (zejména **polycyklické aromatické uhlovodíky**, ale také polychlorované



bifenyly nebo polychlorované dibenzofurany). Teprve poté, co získají biouhly certifikaci na evropské (EBC) nebo mezinárodní úrovni (IBI), tak mohou být využity k úpravě půdních vlastností, popř. k jiným aplikacím [9].

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

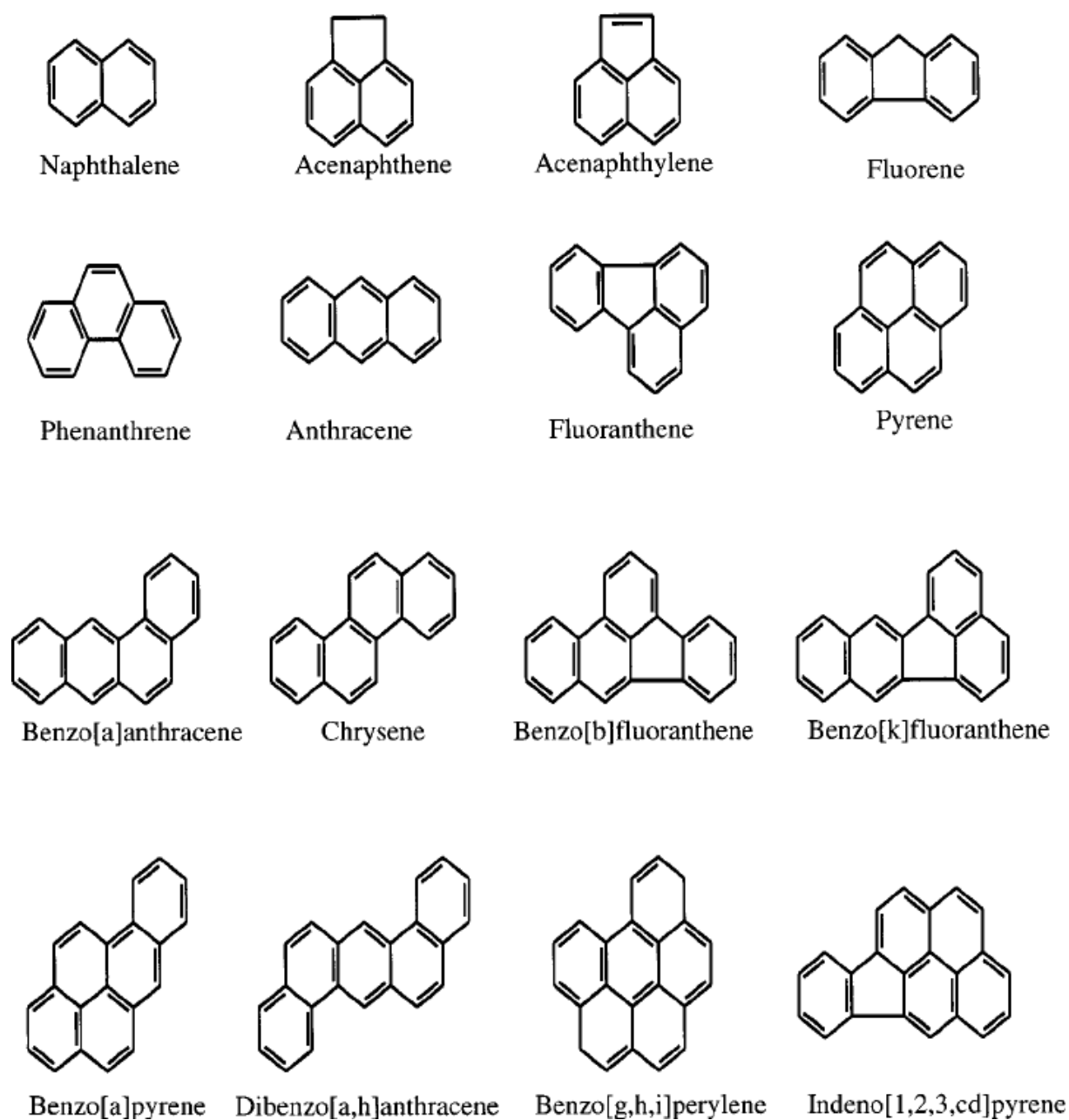
### 2.1 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)

Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou sloučeniny, které obsahují dva a více benzenových jader, které jsou na sebe vzájemně vázaná. Často také obsahují postranní alkylové řetězce [10]. Do této skupiny látek se řadí více než 100 různých chemických sloučenin, které vznikají při nedokonalém spalování fosilních paliv nebo dalších organických látek, například tabáku [11], či jako vedlejší produkty průmyslových procesů v potravinářství [12], popřípadě další antropogenní a neantropogenní činností [13].

PAHs se rozdělují do dvou základních skupin, na nízkomolekulární (LPAHs) a vysokomolekulární (HPAHs). Nízkomolekulární obsahují dva nebo tři benzenová jádra a vysokomolekulární obsahují 4 a více benzenových jader. Přestože molekulovou hmotností se od sebe LPAHs a HPAHs příliš neliší, přibližně v rozsahu 120–300 Da, tak je toto rozdělení nutné, protože fyzikálně chemickými vlastnostmi, biodostupností, mírou akumulace v organismu a toxicitou se liší poměrně výrazně [10].

Spousta PAHs má svoje alkylované homology. Parentální PAH (například fenanthren) neobsahuje ve své molekule žádné postranní řetězce. Tento parentální fenanthren však může být alkylován, díky čemuž může vznikat několik nových unikátních sloučenin, jako například methylphenanthren, dimethylphenanthren a další. Díky této skutečnosti existují alkylované LPAHs, které mají větší molekulovou hmotnost než parentální HPAHs a proto také jejich fyzikální a chemické vlastnosti jsou bližší spíše HPAHs [10].

Přestože je popsáno řádově stovky PAHs, z hlediska ekotoxicity je relevantních pouze asi 40 těchto sloučenin, protože se v životním prostředí vyskytují ve větším množství [10]. Polycyklické aromatické uhlovodíky, které jsou sledovány Agenturou pro ochranu životního prostředí (USEPA), znázorňuje *Obrázek 1*.



*Obrázek 1: PAHs, které jsou monitorovány USEPA [14]*

### 2.1.1 Fyzikální a chemické vlastnosti PAHs

Čisté PAHs jsou za laboratorní teploty pevné krystalické látky. Tyto látky jsou v čistém stavu obvykle zabarvené a disponují vysokými teplotami tání a varu a vyznačují se také slabým příjemným oděrem. Jsou vysoce lipofilní, díky čemuž jsou dobře mísitelné s organickými rozpouštědly [11]. Fyzikální vlastnosti závisí na molekulové hmotnosti a struktuře dané sloučeniny. Tlak jejich par klesá se zvyšující se molekulovou hmotností, rozpustnost ve vodě je obecně velmi nízká a klesá se zvyšujícím se počtem benzenových jader ve sloučenině. PAHs se vyznačují také citlivostí vůči světlu, teplotní rezistencí a také odolností vůči korozi. PAHs rovněž vytváří charakteristická UV spektra, což slouží jako užitečný nástroj při jejich identifikaci. Pomocí této metody lze rozlišit i jednotlivé izomery, protože každý izomer vykazuje unikátní UV absorpční spektrum. Značná část PAHs se rovněž vyznačuje fluorescencí [15].

### 2.1.2 Zdroje PAHs

Zdroje PAHs se zpravidla dělí na dva druhy, antropogenní a neantropogenní. Antropogenní jsou takové, které vznikají činností člověka, patří zde průmyslové zdroje (výroba tepelné a elektrické energie, spalování fosilních paliv, zpracování uhlí a ropy ad.) a neprůmyslové zdroje (požáry lesů, spalování odpadů, cigaretový kouř ad.). Neantropogenní (přírodní) jsou takové, které jsou všudypřítomné v životním prostředí. Do této skupiny patří geochemické zdroje (např. při vulkanické činnosti sopek) a biologické zdroje (např. syntézou některých mikroorganismů) [12].

### 2.1.3 Tvorba PAHs během pyrolýzy

Ke vzniku PAHs dochází také při procesu pyrolýzy, a to zejména u pyrolýzy vysokoteplotní [12]. Při pyrolýze o teplotě méně než 500 °C dochází k cyklizaci, dehydrogenaci, dealkylaci a aromatizaci organických sloučenin, jakými jsou například lignin nebo různé lipidické látky. V původních sloučeninách dojde k eliminaci funkčních skupin ( $H_2O$ ,  $CO_2$  ad.), díky čemuž vznikají aromatická uskupení [16]. Touto cestou dochází zejména ke vzniku LPAHs [17], mohou však vznikat i HPAHs, například benzo(a)pyren [18]. Při teplotě nad 500 °C mohou mimo LPAHs vznikat také HPAHs a to radikálovou cestou. Nejprve dojde k rozložení organických sloučenin na malé uhlovodíkové radikály (alkylové nebo 1,3-butanienové). Ty se poté nejprve formují na termodynamicky stabilnější LPAHs (např. naftalen) [19] a v případě delšího trvání pyrolýzy až na toxičtější HPAHs (např. benzo(a)pyren nebo benzo(g,h,i)perylen) [20].

Při využívání biouhlu je nutné sledovat koncentrace PAHs vzniklé v procesu pyrolýzy. Aby mohl být biouhel vzniklý v procesu pyrolýzy certifikován, musí splňovat povolené limity PAHs podle EPA. Hodnoty těchto limitů se podle druhu certifikace liší. Limity PAHs evropské certifikace (EBC) se pohybují v rozsahu 4 g/t (u nejkvalitnějších) po 30 g/t [9]. EBC slouží zákazníkům pro záruku kvality biouhlu, ale také výrobcům, protože tak mohou dokázat, že jimi vyrobený biouhel splňuje požadovaná kritéria. Mimo evropskou certifikaci existuje také certifikace mezinárodní (IBI), která se uplatňuje po celém světě. Byla založena v USA a řídí se platnými ASTM normami. V České republice lze zaregistrovat biouhel na Ústřední kontrolní

a zkušební ústav zemědělský (ÚKZÚZ). Tento úřad se však zabývá pouze kontrolou zdravotní nezávadnosti biouhlu nikoliv mírou jeho kvality [21].

#### **2.1.4 Zdravotní rizika PAHS**

Mezi nejzávažnější projevy PAHs patří karcinogenita, která byla prokázána u cigaretového kouře a sazí, a právě PAHs patří mezi hlavní činitele, které způsobují rakovinu plic. PAHs se při nádechu dostávají až do alveol, kde dochází k jejich zachycení. Nejznámější a nejvíce prozkoumaný karcinogenní PAH je benzo(a)pyren, který se i s dalšími PAHs vyskytuje mimo cigaretového kouře také ve výfukových plynech nebo v kouři po spalování dřeva či uhlí. PAHs přítomné v jídle mohou přispívat k riziku rakoviny zažívacího traktu, popř. ve styku s kůží mohou způsobovat rakovinu kůže. Karcinogenita se zvyšuje s počtem benzenových jader přítomných ve sloučenině. Nejvyšší je při počtu 5 benzenových kruhů, poté stupeň karcinogenity opět klesá [14].

PAHs jsou poměrně perzistentní v životním prostředí a mají schopnost bioakumulace [15]. Účinky PAHs na lidské zdraví závisí na způsobu a délce expozice, které byl člověk těmito látkám vystaven, na celkové koncentraci PAHs a na fyziologických faktorech, např. zdraví a věk jedince. Krátkodobé účinky na lidské zdraví nejsou dosud přesně popsány. Při vystavení člověka vyšší koncentrace polutantů, které obsahovaly mj. také PAHs docházelo k očnímu podráždění, závratím, zvracením a také k celkovému zmatení. Není však zcela zjevné, do jaké míry byly tyto symptomy způsobeny právě PAHs. Antracen, benzo(a)pyren a naftalen způsobují při expozici kožní podráždění [22]. Při dlouhodobém vystavení PAHs může docházet k celkovému poklesu imunity, tvorbě šedého zákalu a poškození ledvin a jater [23]. PAHs mohou také negativně působit na fertilitu a správný vývoj embrya [14]. Může také docházet k dýchacím problémům, které se projevují podobně jako astma a k dalším problémům správného fungování plic. PAHs, které dráždí kůži mohou při dlouhodobé expozici způsobit záněty kůže. Naftalen může při vdechnutí nebo požití větší koncentrace ničit červené krvinky [24].

#### **2.1.5 Využití PAHs**

PAHs nejsou syntetizovány pro průmyslové využití, nicméně několik zástupců z řad PAHs má komerční uplatnění. Většinou slouží jako meziprodukty při výrobě léčiv (acenaften), zemědělských produktů (fluoranten), reaktoplastů (fluoren), výroba barviv a pigmentů (acenaften, fluoren, pyren) ad. PAHs jsou také součástí asfaltu a nachází uplatnění také v oblasti elektroniky [25].

### **2.2 Polychlorované bifenylly (PCBs)**

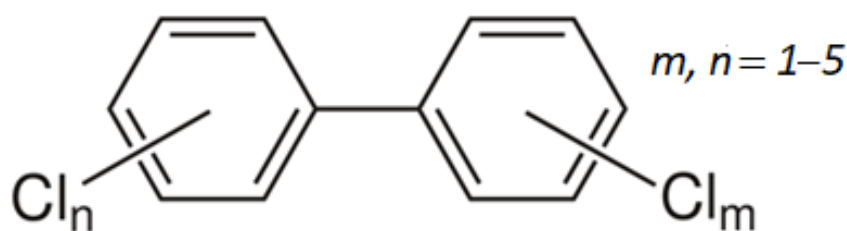
PCBs se řadí mezi organochlorové sloučeniny. Patří zde 209 kongenerů, tj. chemicky příbuzných látek, které se liší počtem a polohou atomů chloru, které jsou navázané na molekule bifenylu [26]. 41 těchto kongenerů je monitorováno Mezinárodní unií pro čistou a užitou chemii (IUPAC) [27]. PCBs mohou ve své molekule obsahovat 1–10 atomů chloru. Obecný vzorec polychlorovaných bifenylů znázorňuje *Obrázek 2* [28].

Podle počtu substituovaných atomů chloru místo atomu vodíku rozlišujeme 10 homologů. Každý z těchto homologů může tvořit určitý počet kongenerů. *Tabulka 1* znázorňuje jednotlivé homology a jejich možné izomery [29].

**Tabulka 1:** Přehled PCB homologů a jejich možných kongenerů

Homolog PCB	Počet možných kongenerů
Monochlorobifenyl	3
Dichlorobifenyl	12
Trichlorobifenyl	24
Tetrachlorobifenyl	42
Pentachlorobifenyl	46
Hexachlorobifenyl	42
Heptachlorobifenyl	24
Oktachlorobifenyl	12
Nonachlorobifenyl	3
Dekachlorobifenyl	1

Polychlorované bifenylly se začaly komerčně vyrábět na konci 20. let minulého století, k jejich většímu rozvoji však došlo až v 50. letech [30]. Uplatňovaly se při výrobě kondenzátorů, chladících kapalin do transformátorů, v papírenském a kosmetickém průmyslu a také při výrobě barev a pesticidů [26]. Díky širokému využívání PCBs došlo ve velké míře k jejich průniku do životního prostředí, kde docházelo ke kontaminaci zejména ryb [30]. Aby bylo zabráněno další kontaminaci životního prostředí byla produkce PCBs v 80. letech zastavena. Za 60 let bylo vyrobeno celkem přes 1 325 000 tun PCBs. Významný podíl na tomto množství mělo také tehdejší Československo, které vyrobilo od roku 1959 přes 21 000 tun PCBs (1,6 % celkové produkce) až do roku 1984, kdy byla výroba zastavena [27].



**Obrázek 2:** Obecný vzorec PCB

### 2.2.1 Fyzikální a chemické vlastnosti PCBs

PCBs jsou bezbarvé, popř. lehce nažloutlé, olejovité kapaliny nebo pevné látky. Některé z nich jsou těkavé a mohou tedy vstupovat do atmosféry ve formě par. Fyzikální a chemické vlastnosti závisí na počtu a poloze atomů chloru na molekule bifenylu. PCBs jsou téměř nerozpustné ve vodě, přičemž rozpustnost klesá s rostoucím počtem atomů chloru v molekule, ale velmi dobře rozpustné v organických rozpouštědlech a tucích. Jsou odolné vůči kyselinám i zásadám

a disponují také vysokou teplotní stabilitou. Díky těmto vlastnostem našli široké využití v průmyslových aplikacích, ale tyto vlastnosti rovněž přispívají jejich vysoké perzistenci v životním prostředí. V důsledku perzistence těchto látek v životním prostředí a dobré lipofility mají PCBs také schopnost bioakumulace [27].

### **2.2.2 Zdroje PCBs**

Polychlorované bifenylly se v přírodě přirozeně nevyskytují, jejich vznik je zapříčiněn pouze antropogenní činností [33]. Přestože byla jejich výroba ve většině zemí zastavena, může stále docházet k úniku PCBs do životního prostředí, a to zejména nedostatečným zpracováním nebezpečného odpadu, nebo uvolněním PCBs z elektrických transformátorů [31].

### **2.2.3 Cesta PCBs do životního prostředí**

V 70. letech 20. století byla potvrzena toxicita polychlorovaných bifenylů, a to i v případě velmi nízkých koncentrací. Předtím než došlo k definitivnímu zákazu těchto látek byl jejich výskyt nejvyšší v odpadních vodách průmyslových firem zabývajících se výrobou nebo zpracováním PCBs. Díky dostatečné rozpustnosti ve vodě, mohly být PCBs efektivně přenášeny do životního prostředí vypuštěním odpadních vod do vod povrchových nebo byly spolu s vodou dopraveny do čistíren odpadních vod, kde však rovněž nedošlo k jejich odbourání. Z tohoto důvodu je vyšší koncentrace PCBs přítomna spíše v průmyslovějších oblastech [32].

PCBs se také mohou uvolňovat do ovzduší z odpadu obsahující PCBs nebo různých zařízení a výrobků obsahující PCBs [31] (aditiva, barviva, elektrická zařízení atd. [28]) a poté jsou vzduchem snadno a efektivně přenášeny [31].

PCBs se snadno zachycují v půdě, kde se koncentrují v organickém materiálu. U rostlin se PCBs kumulují zejména v listech a dalších nadzemních částech rostliny, u živočichů a mikroorganismů se kumulují skrze tkáňové membrány [28]. Častá je kumulace PCBs v žábrech ryb, díky čemuž mohou být kontaminováni lidé jejichž jídelníček sestává z většího množství ryb. Běžná je také kumulace PCBs v kůži a v gastrointestinálním traktu různých živočichů.

Se zvyšujícím se počtem atomů chloru v molekule PCBs se také zvyšuje jejich perzistence v životním prostředí, protože tím narůstá odolnost vůči metabolismu. Mikrobiální metabolismus je velice důležitý při odbourávání organických polutantů, jakými mohou být také PCBs, z životního prostředí. Hlavní mechanismus k odbourávání vysoce chlorovaných PCBs ve vodních sedimentech je anaerobní dehalogenace. Při tomto procesu vznikají z vysoce chlorovaných PCBs kongenery s menším počtem atomů chloru. Tyto kongenery pak mohou být metabolizovány aerobními enzymy. Díky těmto krokům dochází k postupnému poklesu koncentrace PCBs v životním prostředí [32].

Koncentrace PCBs v různých prostředích ve většině regionech výrazně poklesla po zavedení legislativních opatření zakazujících jejich výrobu. Tento pokles je zejména patrný v potravinách a v ovzduší průmyslových zemí. V některých regionech je však koncentrace PCBs v životním prostředí stále znatelná [33].

#### 2.2.4 Zdravotní rizika PCBs

PCBs vykazují poměrně nízkou akutní toxicitu u obratlovců a značně proměnlivou u dalších živočichů. Při akutní expozici savců a ptáků docházelo k úbytku hmotnosti, edémům, průjmům, snížení plodnosti, zvýšení úmrtnosti dospělých jedinců i jejich potomstva atd. Tyto účinky mohly být však mnohonásobně zvyšovány dalšími toxickými látkami doprovázejícími směsi PCBs, zejména pak dioxiny, které jsou rovněž produkovány během výroby PCBs a mohou být uvolňovány společně s nimi v případě využívání vyšších teplot [33].

K největší otravě lidí polychlorovanými bifenyley došlo v Japonsku v roce 1968, kdy došlo ke kontaminaci rýžového oleje a bylo otráveno asi 1600 lidí. Nejčastějšími projevy otravy byla celková únava, bolesti hlavy, subkutánní edémy v obličejové části těla, otoky a bolesti kloubů, kašel ad. Také v tomto případě byly pravděpodobně účinky znásobeny dalšími toxickými látkami, jakými jsou dioxiny nebo dibenzofurany. PCBs mohou také způsobovat postižení psychomotorické aktivity a neurobehaviorální poruchy [32].

Při dlouhodobém vystavení způsobují PCBs řadu nežádoucích účinků v lidském těle i v tělech živočichů. PCBs mohou způsobovat vznik nádorů, zejména v játrech, mají neblahé účinky na rozmnožování, protože snižují pravděpodobnost početí a také dochází ke snížení hmotnosti narozeného potomstva. PCBs mají také neurologické účinky, může docházet ke zhoršení paměti a ke zhoršení zraku. Dále mohou zhoršovat činnost štítné žlázy, popř. způsobovat také rakovinu štítné žlázy a zhoršovat celkovou imunitní schopnost organismu [33]. Mezi další negativní účinky, které mohou být způsobeny při dlouhodobé expozici PCBs se řadí zvyšování krevního tlaku a hladiny cholesterolu v krvi, kožní a oční problémy zejména u lidí a k poškozením jater zejména u hlodavců [31].

### 2.3 Pyrolýza

Pojmem pyrolýza je označována termochemická přeměna biomasy nebo jiné vstupní suroviny za vysoké teploty 300–650 °C [2], další studie uvádějí teplotu až do 1000 °C [34], a to bez přístupu nebo s omezeným přístupem kyslíku. Pyrolýzou vznikají 3 základní produkty, jejich procentuální zastoupení závisí na použité vstupní surovině. Těmito produkty jsou:

- a) Produkt v pevném skupenství, který je bohatý na uhlík, tzv. **biouhel** (biochar)
- b) Kondenzovaná těkává kapalina, tzv. bioolej
- c) Nekondenzovatelné plyny, jakými jsou oxid uhelnatý, methan, oxid uhličitý a vodík [2]

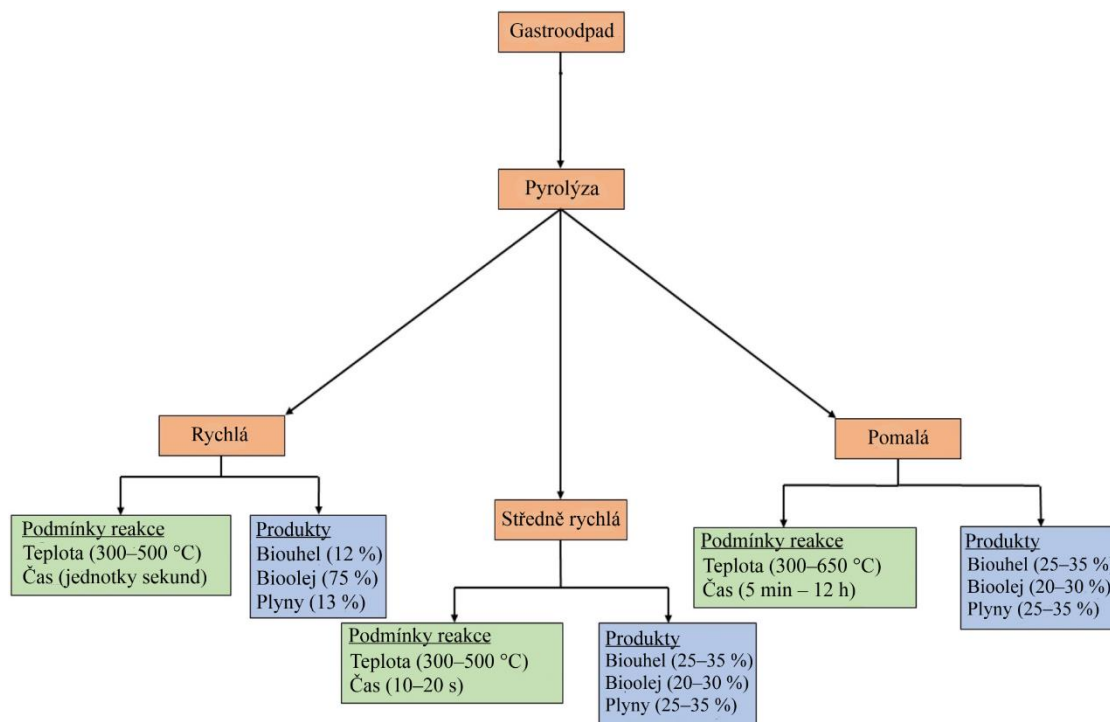
#### 2.3.1 Typy pyrolýzy

Na základě daných podmínek rozdělujeme proces pyrolýzy na tři typy, na rychlou, středně rychlou a pomalou pyrolýzu. Liší se od sebe procesní teplotou, použitou biomasou a přirozeně také délkou pyrolýzního procesu [35].

Primárním aspektem, který slouží pro rozdělení pyrolýzy do tří kategorií je doba strávená v pyrolýzním reaktoru. Podmínky pyrolýzy u jednotlivých typů, zejména teplota, se mohou lišit v rámci provedené studie. Například teplota rychlé pyrolýzy se podle některých studií, či knih nachází v rozmezí 300–500 °C [2, 35], podle jiných dosahuje teplot až 1300 °C [36]. Základní



podmínky pyrolýzy a také poměry produktů jednotlivých postupů při použití gastroodpadu jako výchozí biomasy jsou znázorněny na *Obrázku 3*.



**Obrázek 3:** Schéma pyrolýzy gastroodpadu [2]

### 2.3.1.1 Pomalá Pyrolýza

Pomalá pyrolýza se většinou provádí za poměrně nízkých teplot (cca 400 °C) [35], ale rozsah se může lišit a teploty mohou dosahovat až 650 °C. Doba pyrolýzy je dlouhá, může trvat od několika minut až po několik dnů [2]. **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..** Nevýhodou může být malá výtěžnost pyrolýzního oleje (25–30 %), pokud je bioolej žádoucí produkt. Ale velkou výhodou je oproti tomu skutečnost, že pomalá pyrolýza dokáže zpracovat také vstupní suroviny s relativně velkou vlhkostí. Pomalá pyrolýza se běžně využívá, pokud je biouhel primárně žádaný produkt. Nejčastěji se jako vstupní suroviny k výrobě biouhlu využívá dřeva, v minulosti byly však využity také např. slupky ořechů či palmy [35].

### 2.3.1.2 Středně rychlá pyrolýza

Středně rychlá pyrolýza se obvykle provádí v rozsahu teploty 300–650 °C [2]. Bioolej získaný touto pyrolýzou má térovitý charakter ve srovnání s rychlou pyrolýzou. Výhodou tohoto druhu pyrolýzy je flexibilita. Tato pyrolýza je snadná na optimalizaci a dokáže zpracovávat dávky o větších rozměrech (oproti rychlé pyrolýze). Doba pyrolýzy se pohybuje v řádech několik málo desítek sekund [35].

### 2.3.1.3 Rychlá pyrolýza

K rychlé pyrolýze se zpravidla přistupuje, pokud je hlavním žádoucím produktem pyrolýzní bioolej. Biomasa se velice rychle rozkládá a vytváří páry, které následně rychle kondenzují a zpravidla zamezují vzniku dalších druhotných produktů. Při rychlé pyrolýze dřeva byl získán

až 75% podíl kapalné složky [35]. Teplota se pohybuje v rozmezí 300–500 °C a probíhá v několika málo sekundách (cca. 1–2 s). Výhodou tohoto typu pyrolýzy je dobrá kontrola nad pyrolýzním procesem a samozřejmě krátká doba operace [2].

#### **2.3.1.4 Mikrovlnná pyrolýza**

Pyrolýza pomocí mikrovlnného záření je alternativní metodou oproti konvenčním metodám. Tato metoda je již využívána k pyrolýze biomasy a produkci biouhlu a biopaliva, díky efektivnímu, rychlému a selektivnímu zahřívání. Oproti běžným metodám nedochází v případě zahřívání pomocí mikrovlnného zařízení ke kontaktu mezi energetickým zdrojem a biomasou, protože běžné nádoby jsou zcela propustné pro mikrovlnné záření. Zahřívání jde proto okamžitě započnout nebo ukončit, protože mikrovlnné záření se dostává rovnoměrně do objemu celého vzorku. Díky tomu můžeme dosáhnout větší selektivity při zisku pyrolýzních produktů [37]. Dalším velkým rozdílem oproti konvenčním metodám je celková vlhkost vzorku. Při běžném typu pyrolýzy vlhkost redukuje rychlost ohřevu, protože voda má schopnost absorbovat energii. Z tohoto důvodu mohou být příliš vlhké vzorky nevhodné pro pyrolýzu bez předchozí úpravy (sušení). Naopak za použití mikrovlnné pyrolýzy dochází k opačnému trendu v případě vlhkých vzorků, protože voda má schopnost absorbovat mikrovlnnou energii, díky čemuž dochází k rychlejšímu zahřívání [38].

Podle počátečních nastavených podmínek mikrovlnné pyrolýzy, jakými jsou rychlost ohřevu, přidavek materiálu absorbujícího mikrovlnné záření (např. oxidy kovů), vlhkosti vzorku a počáteční rychlosti hnacího plynu a doby jeho pobytu v pyrolýzním reaktoru, je možné ovlivnit celkový podíl produktů. V případě použití nízké teploty pyrolýzy, rychlého ohřevu a krátké doby pobytu hnacího plynu je získáván největší podíl kapalné složky produktu, zatímco pokud je snaha dosáhnout maximální produkce biouhlu, je teplota pyrolýzy nízká a ohřev pomalý. Pokud je žadáným produktem plyn (syngas), tak je teplota pyrolýzy vysoká, ohřev pomalý a doba pobytu hnacího plynu dlouhá [37].

Druh použité biomasy může rovněž ovlivňovat celkový podíl získaných produktů. Studie z roku 2017 pod vedením Shang-Lien Loa, kde se použitá biomasa stávala z bambusových listů, kukuřičných klasů, rýžových lusků, rýžové slámy, kůry a bagasy cukrové třtiny a odpadní kávové sedliny, použila pro všechny druhy biomasy podobné podmínky pyrolýzy. V případě pevného produktu, biouhlu, nebyl zaznamenán žádný rozdíl v celkovém vytěženém podílu v těchto použitých druzích biomasy. V případě syngasu a kapalné složce se poměr lišil podle druhu použité biomasy. Kukuřičné klasy měly největší podíl syngasu (40 hm. %) a nejmenší podíl kapalné složky. Největší podíl kapalné složky byla získána pyrolýzou rýžových lusků [39].

## **2.4 Biouhel**

Biouhel je vysoce porézní pevná látka vytvořena pyrolýzou z biomasy [40] za účelem zlepšení půdních vlastností. Biouhel je produkt bohatý na uhlík, zdánlivě podobný dřevěnému uhlí, avšak biouhel je vytvořen pro zkvalitnění půdních vlastností, a to díky jeho specifickým vlastnostem. Biouhel je schopen zadržovat důležité živiny pro půdu, pomáhá uskladňování uhlíku a vázání škodlivých polutantů v půdě. Biouhel vzniká termickou přeměnou biomasy

(pyrolýzou) v atmosféře s omezeným přístupem kyslíku o teplotách, které se pohybují v rozmezí přibližně 300–1000 °C. Výroba biouhlu s sebou přináší především environmentální výhody, protože lze vytvářet z odpadní biomasy, která se díky tomu nemusí likvidovat na skládkách, čímž se zabráňuje vzniku oxidu uhličitého [34]. Místo toho se uhlík ukládá bezpečně v půdě ve formě biouhlu [41].

#### **2.4.1 Druhy biomasy**

Vlastnosti biouhlu jsou především určovány dvěma parametry, podmínkami pyrolýzy a použitou biomasou [40]. Jako vhodná vstupní surovina může být použita celá řada organického materiálu. Může to být zemědělská a dřevní biomasa a stejně tak i průmyslový odpad, jakými jsou například semena, skořápky, slupky ad. Biomasa je dělena na živočišnou a rostlinnou. Rostlinná biomasa je složena především z celulózy, popř z ligninu (dřeviny). Živočišná biomasa disponuje lipidovými a proteinovými složkami. Při tvorbě biouhlu je velice podstatná znalost chemického složení použité biomasy, protože je dynamika termické přeměny biomasy na chemickém složení závislá. Studiemi bylo prokázáno, že biomasa bohatá na lignin dává tvorbu velice výnosnému biouhlu (vyšší kalorická hodnota). Biomasa s vyšším podílem celulózy naproti tomu prokázala rychlejší průběh pyrolýzy [34].

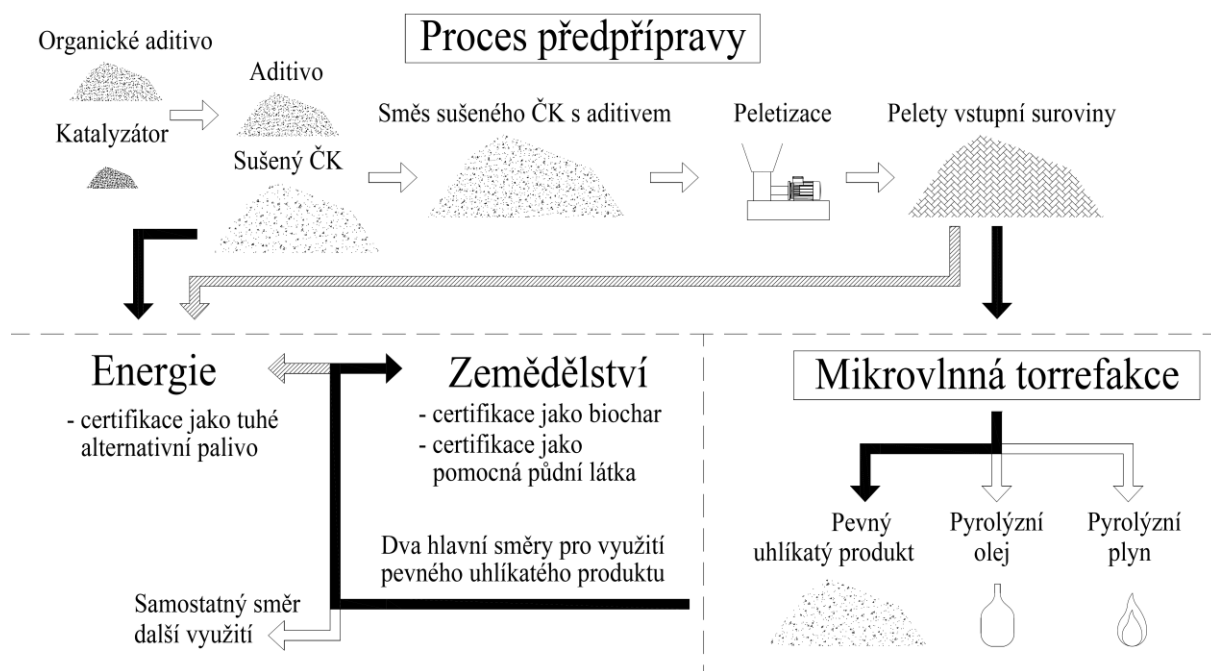
#### **2.4.2 Biouhel z gastroodpadu**

Pyrolýza gastroodpadu může poskytovat poměrně širokou škálu produktů, které mohou být využity k různorodým účelům. Lze vytvořit biouhel s různými vlastnostmi podle použité odpadní biomasy a podle podmínek pyrolýzy, který poté může sloužit k celé řadě účelů. Může sloužit například jako alternativní palivo ve formě briket. Další z možností je tvorba kvalitního biouhlu pro ošetřování vody od různých mikropolutantů. Tvorbou palivového oleje nebo plynu může být proces energeticky soběstačný [36].

#### **2.4.3 Biouhel z čistírenských kalů**

Čistírenský kal je produktem čistíren odpadních vod, kde vzniká v průběhu biotechnologického čištění. Kaly jsou schopné sorbovat velké množství organických i anorganických látek [42]. Jelikož jeho produkce celosvětově neustále stoupá a jeho zpracování je obtížné z důvodu obrovských koncentrací a také kvůli přítomnosti těžkých kovů či patogenů, jsou nadále vyvíjeny nové metody zpracování těchto kalů, které jsou šetrné a prospěšné pro životní prostředí. Čistírenský kal obsahuje také velké množství různých anorganických iontů, zejména draslíku nebo fosforu, tyto ionty mohou díky zpracování kalů na biouhel opětovně nalézt uplatnění při úpravě půdních vlastností [43].

Čistírenský kal je nejprve zbavován vody a následně ještě sušen. Pyrolýzou čistírenských kalů vzniká syngas a bioolej, které slouží jako alternativní energetické zdroje a také biouhel, který původně sloužil ke zlepšení půdních vlastností, nyní však nachází široké uplatnění i mimo zemědělství, například v čištění vody [43]. Zpracování a využití čistírenského kalu je znázorněno na *Obrázku 4*.



**Obrázek 4:** Zpracování čistírenského kalu, využití a produkty slabé mikrovlnné pyrolýzy (torrefakce) [44]

#### 2.4.3.1 Aplikace biouhlu

Původní využití biouhlu se týkalo pouze zlepšení půdních vlastností v zemědělství, v dnešní době však stále přibývá studií zabývajících se mnoha dalšími potenciálními využitími biouhlu. V současnosti se o biouhlu pomýšlí jako o látce, která by mohla sloužit jako adsorbent ve funkčním oděvu, filtr při čištění vody, jako izolant ve stavebnictví, jako uložisko pro mnoho důležitých nutrientů atd. Do půdy by mohl být biouhel zaveden teprve poté, kdy by vyčerpal uplatnění v ostatních odvětvích [7].

Biouhel se může uplatňovat při chovu hospodářských zvířat, kde jej lze využívat například jako doplněk stravy pro zvířata, při čištění jímek a podestýlek nebo je využíván jako silážní prostředek. Až 90 % veškerého biouhlu v Evropě je využíváno k hospodářským účelům. Dále se biouhel uplatňuje v půdě, kde je přidáván za účelem zlepšení ukládání vody v půdě, zlepšení výživnosti půdy, může také sloužit jako náhražka rašeliny v zemině, která se využívá v zahradnictví. Biouhel nachází uplatnění také ve stavebním průmyslu, zejména díky nízké teplotní vodivosti a vysoké schopnosti absorpce vody. Z tohoto důvodu je možné jej využít při izolaci budov a snížení vlhkosti vzduchu. V oblasti stavebnictví by mohl být využíván také jako přídavek do omítek, protože má schopnost adsorbovat různé zápachy a toxiny. Biouhel je také zkoumán z hlediska jeho schopnosti dekontaminace. Mohl by být využíván při ošetřování odpadní vody od těžkých kovů či léčiv a také jako filtr bránící průniku pesticidů do povrchových vod. Další potenciální využití se naskýtá v textilnictví při výrobě funkčního oblečení, jako náhražka hnědého uhlí, jako filtr v čistírnách vzduchu, v bateriích atd. Vybrané aplikace biouhlu týkající se zejména čištění vody a vzduchu od různých polutantů, kterými se již zabývaly různé studie jsou popsány níže [7].

#### 2.4.3.2 *Výroba a aplikace biouhlu v odborných studiích*

Studie z roku 2009 zkoumala vliv použité odpadní biomasy na kvalitu biouhlu. Mezi použitou biomasu byly zařazeny mandlové skořápky, skořápky vlašských ořechů, prostříhané větve z mandlovníku a olivové pecky. Biouhel byl vytvořen k tvorbě aktivovaného uhlíku, který byl dále analyzován pro možné využití. Výsledky indikovaly, že suroviny s vysokou rychlostí termického rozkladu obsahovaly značné množství hemicelulózy. To má za následek vznik velmi mikroporézního aktivovaného uhlíku, který by mohl být využit k adsorpci plynů. Nejvyšší množství hemicelulózy obsahovaly mandlové skořápky [36].

Studie z roku 2019 se zabývala stanovením vhodných parametrů pyrolýzy gastroodpadu pro vytvoření biouhlu, který byl použit k odstranění fenolu z vodného roztoku pomocí adsorpce. Pyrolýza byla prováděna při teplotách 300, 500, 700 a 900 °C. Nejlepšího biouhlu sloužícího k odstranění fenolu bylo dosaženo při teplotě 700 °C. Schopnost adsorpce mírně stoupala až do dosáhnutí 700 °C a následně mírně klesala při teplotě 900 °C. Výsledky této studie prokázaly možné využití biouhlu vytvořeného z gastroodpadu v aplikaci k ošetření vody. Největší výhoda spočívá v nízkých nákladech, které jsou potřebné k vytvoření tohoto uhlíkatého adsorbentu [45].

Evita Agrafioti a kolektiv se zabývali impregnací surového čistírenského kalu pomocí kyseliny fosforečné a dusičnanu draselného za účelem navýšení plochy povrchu výsledného biouhlu. Tato činidla byla vybrána za účelem potenciálního vylouhování draslíku a fosforu do půdy pro zlepšení jejich vlastností. Výsledky prokázaly navýšení plochy povrchu v případě použití dusičnanu vápenatého, avšak opačný efekt čili snížení plochy povrchu, v případě použití kyseliny fosforečné, kvůli zadržování fosforečnanů v pevné matici. Tato studie se rovněž zabývala schopností biouhlu adsorbovat ionty těžkých kovů při procesu čištění vody. Jako zástupci byly vybrány arseničný aniont a kationt chromitý. Výsledky prokázaly lepší využití při adsorpci kationtů (70 %) biouhlem než v případě aniontů (30 %) [43].

Další práce se zabývaly schopností biouhlu adsorbovat různá léčiva rozpuštěná ve vodě. Bylo prokázáno, že schopnost adsorbovat léčiva z vodného roztoku závisí na pH roztoku a je uplatňována zejména pomocí hydrofobních interakcí, ale také pomocí vodíkových vazeb a  $\pi$ - $\pi$  interakcemi. Většina běžných léčiv jsou buď slabé kyseliny nebo slabé zásady a jsou mírně hydrofobního charakteru, proto jsou pro zlepšení odstranění farmaceutik z odpadních vod nejvhodnější biouhly se středním stupněm hydrofobicity [8]. Rovněž závisí také na struktuře a celkovém povrchu biouhlu. Například ve srovnání ibuprofenu a naproxenu, respektive diklofenaku bylo zjištěno, že se lépe adsorbuje ibuprofen, protože jeho molekulární struktura není tak rozsáhlá jako v případě naproxenu, respektive diklofenaku, a díky tomu dokáže využít k adsorpci i menší póry biouhlu. Rozdílné struktury biouhlu bylo dosaženo různými podmínkami pyrolýzy, jakými jsou teplota a doba trvání pyrolýzy, skutečností, jestli pyrolýza probíhá v čistě dusíkové atmosféře nebo s příměsí kyslíku nebo použitím různé druhy biomasy. Plochu povrchu a velikost pórů biouhlu je možné také ovlivnit aktivací biouhlu, například pomocí roztoku hydroxidu sodného. Tímto způsobem lze ovlivnit výrobu biouhlu tak, aby splňoval nejvhodnější parametry k adsorpci nejrozličnějších polutantů [46].

### **2.4.3.3 Aplikace biouhlu v půdě**

Biouhel se přidává do půdy za účelem zlepšení půdních vlastností, zlepšení kvality vody a zvýšení výnosnosti plodin. Je však třeba dbát na to, aby se do půdy také nedostávaly různé polutanty, jakými mohou být například polycyklické aromatické uhlovodíky, které jsou v biouhlu přítomné, jelikož vznikají v procesu pyrolýzy a mohou být také přítomné v biomase před samotným procesem pyrolýzy. Proto je třeba monitorovat koncentraci PAHs v půdě a plodinách před tím a poté, co byly biouhly do půdy přidány [47].

Studie zabývající se přidavkem biouhlu do půdy zjistily poměrně velké navýšení koncentrace PAHs v půdě. Velký vliv má na uvolňování organického materiálu do půdy (včetně PAHs) hodnota pH, s jejím zvyšováním dochází i většímu uvolňování [47]. Po určité době se koncentrace PAHs v půdě následkem degradace opět snižuje. Například Rombola a kolektiv prokázaly snížení koncentrace téměř o 50 % po 35 měsících [48]. Navýšení koncentrace PAHs bylo naměřeno také ve vypěstovaných plodinách, PAHs se skrz půdní vodu dostávaly až do rostlin. Potenciální rizika na zdraví člověka jsou přesto velice nízká, půdy s přidavkem biouhlu je však třeba nadále sledovat a vyvíjet nové technologie pro snížení koncentrací PAHs v půdách a tím i zkvalitnění plodin [47].

## **2.5 Termochemolýza**

Termochemolýza je druh analytické pyrolýzy, která slouží k charakterizaci složitějších komplexnějších vzorků. Poprvé byla termochemolýza využita v 60. letech minulého století k analýze mastných kyselin za přítomnosti hydroxidu tetramethylamonného pomocí plynové chromatografie. Termochemolýza, z anglického thermochemolysis se také označuje jako tepelně usnadňovaná hydrolýza a methylace (thermally assisted hydrolysis and methylation), zkráceně THM a také jako chemopyrolýza (chemopyrolysis). Nejčastěji se však užívá pojem termochemolýza [49].

### **2.5.1 Princip termochemolýzy**

Termochemolýza je metoda, která kombinuje techniku pyrolýzy a derivatizace. Dodané teplo zapříčiňuje štěpení chemických vazeb, například esterových nebo etherových funkčních skupin, mezi hlavními strukturami ve vybraném analytu. Tímto procesem dochází k reorganizaci hlavních částí analytu a dojde k vytvoření méně polárních sloučenin s menší molekulární hmotností, které vykazují vyšší stabilitu a těkavost, díky čemuž mohou být snadno analyzovány pomocí plynové chromatografie [50]. Oproti pyrolýze, termochemolýza disponuje větší selektivitou při štěpení vazeb. Termochemolýza probíhá za nižších teplot, takže dochází k menší fragmentaci analytu. Při pyrolýze nedochází k derivatizaci polárních funkčních skupin, díky čemuž mohou být obtížně analyzovány na plynovém chromatografu, termochemolýza tento nedostatek eliminuje derivatizací těchto funkčních skupin [49].

### **2.5.2 Termochemolytická činidla**

Nejrůznější činidla využívaná v termochemolýze vykazují specifické vlastnosti. Všechny mají schopnost derivatizovat kyselé funkční skupiny analytu a přetrvávat a reagovat v širokém rozsahu teplot (přibližně 300–600 °C). Výhodou těchto činidel je, že se přidávají pouze

k malému množství vzorku a není třeba vzorek předem jakkoliv upravovat. Jako nejčastější termochemolytické činidlo se využívá hydroxid tetramethyl amonný (TMAH), který se vyskytuje jako termochemolytické činidlo ve více než 90 % studií zabývajících se touto tematikou. TMAH je často kombinováno ještě s dalším činidlem například pro rozlišení volných a vázaných mastných kyselin. Tímto činidlem může být například acetát tetramethyl amonný (TEAAc). TEAAc je slabší činidlo než TMAH a dokáže derivatizovat pouze volné mastné kyseliny, oproti tomu TMAH derivatizuje volné i vázané. Tímto způsobem bylo dokázáno, že většina mastných kyselin v huminové kyselině bylo ve volném, nevázaném stavu [49]. Mezi další termochemolytická činidla patří například hydroxid trimethylsulfoniový (TMSH) nebo hydroxid tetraalkylamoniový (TAAH) [50].

### **2.5.3 Druhy termochemolýzy**

Ve většině experimentů se využívají dva typy termochemolýzy, on-line a off-line termochemolýza. Při použití off-line termochemolýzy je vzorek smíchán s určitým množstvím činidla (obvykle TMAH) uvnitř uzavřené nádoby, kde probíhá derivatizace. Po uplynutí určité doby potřebnou pro derivatizaci je vzorek analyzován pomocí GC-MS. Při použití on-line metody je vzorek rovněž smíchán s určitým množstvím činidla, ale tento proces probíhá těsně před nastríknutím vzorku do GC-MS. On-line metoda je tedy časově mnohem méně náročná, a přesto vykazuje vysokou efektivitu. Díky tomu je on-line termochemolýza již dnes běžně využívána při analýze nejrůznějších přírodních i syntetických látek [50].

### **2.5.4 Aplikace termochemolýzy**

Termochemolýza se využívá při analýze celé řady látek. Je ji možné využít při analýze syntetických polymerů, kde je díky této metodě možné odhadnout chemickou strukturu a modifikace polymerů. Jako termochemolytické činidlo je obvykle využíváno TMAH. Termochemolýza je také využívána při analýze lipidů. Největším rozdílem při této analýze je výběr činidla, protože při analýze lipidů se nevyužívá TMAH, ale obvykle je využíváno činidla TMSH. TMSH je slabší činidlo než TMAH, ale stále dostatečně efektivní činidlo, které snižuje rozsah izomerace polynenasycených mastných kyselin indukované bazickým katalyzátorem. Termochemolýza se rovněž uplatňuje při analýze přírodních pryskyřic. Tyto pryskyřice vznikají jako produkt rostlin a skládají se zejména z karboxylových kyselin, esenciálních olejů a izoprenoidů. Nejčastější činidlo využívané při analýze přírodních pryskyřic je TMAH. Termochemolýza se poměrně hojně využívá také na analýzu ligninu. Tyto studie si kladou za cíl zkoumání chemické vazby mezi ligninovými podjednotkami a na rozdíly mezi syntetickým ligninem a přírodním. Nejčastěji využívaným činidlem je opět TMAH. Stejné činidlo je využíváno také na studium sacharidů, proteinů, aminokyselin, nukleových kyselin ad. Četné studie byly vypracovány také na analýzu půd a sedimentů pomocí termochemolýzy za využití TMAH, popř. za využití dvoukrokové termochemolýzy, kde jsou využita dvě činidla [49].

Termochemolýza při analýze půd je jedna z nejvíce využívaných metod pro určení přítomnosti nejrůznějších organických látek. Mezi tyto látky patří například mastné kyseliny, lignin, heterocykly, dusíkaté látky, polysacharidy, fenol, izoprenoidy ad. Organickou hmotu v půdě je možné rozdělit do čtyř kategorií, na částicovou organickou hmotu, humus, stabilní

organickou hmotu a rozpuštěné organické sloučeniny. V každé z těchto kategorií se vyskytují jiné organické látky [50].

Chefetz a kolektiv získali vzorky půdy z Wasecy v Minnesotě. Jako termochemolytické činidlo bylo využito TMAH. Termochemolýza probíhala při teplotě 250 °C po dobu 30 minut a následně byl vzorek analyzován pomocí GC-MS za použití průletového analyzátoru (TOF). Studie byla zaměřena na porovnání rozdílů ve struktuře organické hmoty v půdě podle její hloubky. S hloubkou klesá tzv. S/G poměr (Syringyl/Guajacyl), díky preference rozkladu Syringylu mikroorganismy. Klesající S/G poměr a relativní nárůst aromatických a karboxylových skupin v C-NMR spektru podporují teorii, podle které je oxidace bočních řetězců ligninových struktur jedním z hlavních procesů humifikace v půdách [51].

Estournel-Pelardy a kolektiv se zabývali dvoukrokovou termochemolýzou rašeliny. Vzorky byly získány z rašeliniště ve Francii. První termochemolytický krok byl proveden pomocí činidla hexamethyldisilazanu (HMDS) při teplotě 300 °C po dobu 30 minut. Produkty byly vyplaveny proudem dusíku o rychlosti toku 100 ml/min do dichlormethanu. Druhý krok byl proveden pomocí TMAH při teplotě 400 °C po dobu 30 minut. Produkty byly opět vyplaveny proudem dusíku o rychlosti toku 100 ml/min do dichlormethanu. Po obou krocích byly vzorky analyzovány na GC-MS. První krok prokázal přítomnost termolabilních a volných sloučenin, zejména cukrů. Ve druhém kroku byly získány látky s poměrně velkou tepelnou stabilitou, zejména monomery z různých biopolymerů, jakými jsou lignin, kutiny a suberiny. Toto rozdělení nedokáže poskytnout klasická termochemolýza o jednom kroku pouze s TMAH, proto se metoda dvoukrokové termochemolýzy jeví jako dobrý prostředek pro pochopení struktury, původu a povahy půdy [52].

## **2.6 Extrakce**

Extrakce je proces, při kterém dochází k přechodu složky směsi fázových rozhraním z jedné fáze do druhé. Aby byla extrakce správně a účinně provedena je třeba zvolit rozpouštědlo, ve které je extrahovaná složka o mnoho více rozpustná než v původním rozpouštědle, ze kterého je extrahována. Díky tomu je pak možné extrakci provést s co nejmenším množstvím rozpouštědla za použití minimálního počtu kroků [53].

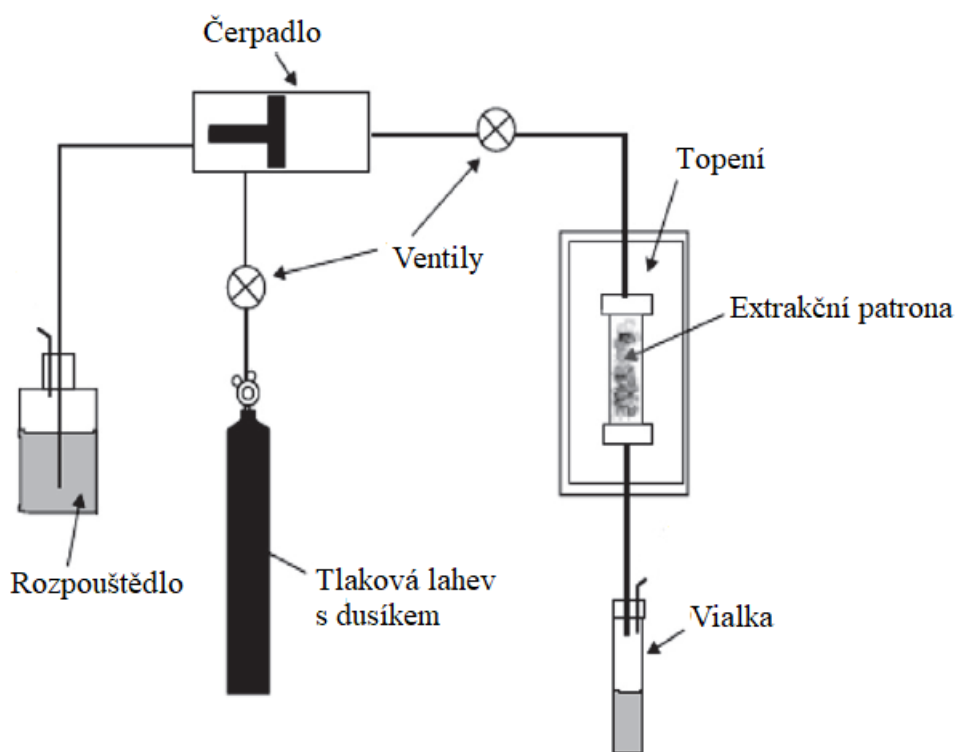
### **2.6.1 Vysokotlaká extrakce rozpouštědlem (PSE)**

PSE je technika, kdy dochází k extrakci složky z pevné látky do kapaliny. PSE vznikla jako alternativní metoda, k již zavedeným extrakčním technikám (Soxhlet, reflux ad.). Oproti nim disponuje výhodami v podobě nízké spotřeby rozpouštědla a extrakčního času, vysokého podílu extrahované složky a schopnosti reprodukovatelnosti. PSE využívá stejné druhy rozpouštědel jako jiné extrakční techniky, ale za zvýšeného tlaku (až 140 bar) a zvýšené teploty (50–200 °C), proto je stavba přístroje navrhnutá tak, aby odolala vysokým teplotám a tlaku. Teploty rozpouštědla se při PSE dostávají nad teploty varu, vysoký tlak je však udržuje v kapalném skupenství [54].

Průběh extrakce je znázorněn na *Obrázku 5*. Nejprve je vzorek vložen do extrakční patrony, která je vyrobena z nerezové oceli. Poté, co je dodáno rozpouštědlo, je zvyšován tlak a teplota.



Potom, co uplyne doba nutná pro extrakci vzorku je extrakt odebrán a extrakční patrona je promyta novým rozpouštědlem. Extrakce poté může být provedena znovu. Jakmile je extrakce dokončena dojde k propláchnutí patrony pomocí dusíku. Tímto způsobem dojde k převedení rozpouštědla z patrony do přichystané vialky. Před převedením extraktu do vialky dochází nejprve k filtraci rozpouštědla. Po převedení zfiltrovaného extraktu do vialky je vzorek připraven k analýze [54].



**Obrázek 5:** Schéma vysokotlaké extrakce rozpouštědlem [54]

### 2.6.2 Extrakce PAHs z biouhlu

PAHs se z biouhlu extrahují pomocí technik Soxhlet, ultrazvukovou extrakcí nebo technikou PSE. Podle Wanga a kolektivu dosahovala ultrazvuková extrakce srovnatelných a někdy i efektivnějších výsledků jako nejpoužívanější Soxhletova extrakce. Efektivita techniky PSE velmi závisí na použitém rozpouštědle, ale běžně se nevyužívá tak často jako Soxhlet. Jsou také zaznamenány práce, kde se využívalo techniky reflux k extrakci PAHs z biouhlu [55].

Fabbri a kolektiv zkoumali vliv extrakční techniky a použitého rozpouštědla na účinek extrakce s využitím vnitřních standardů acenaftenu-d10, fenanthrenu-d10 a chrysenu-d12. Při použití ultrazvukové extrakce, kdy byly PAHs extrahovány po dobu 30 minut a byla využita rozpouštědla aceton a cyklohexan v poměru 1:1 bylo dosaženo méně než 10% účinnosti při znovuzískání vnitřních standardů. Kvůli nízké účinnosti extrakce nebyla tato technika nadále zkoumána. Nejúčinnější extrakce bylo dosaženo při použití Soxletovy extrakce, která trvala 36 hodin za použití acetonu a cyklohexanu jako rozpouštědla (poměr 1:1). Nejúčinnější byla tato extrakce pro nízkomolekulární PAH (acenaften-d10), účinnost činila 88 %.

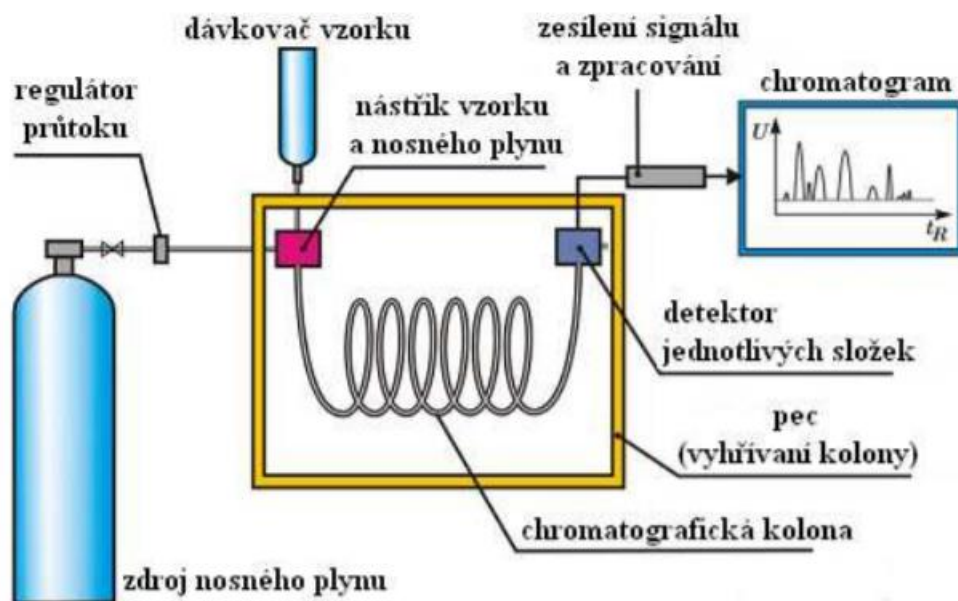
Pro chrysen-d12, jakožto zástupce vysokomolekulárních PAHs však činila pouze 67 %. Ve srovnání s extrakcí 18hodinovou byla výrazně účinnější, zde byla výtěžnost chrysenu-d12 pouze 29 % za použití stejných rozpouštědel. Vliv rozpouštědel byl zjišťován na Soxhletové technice, kde byly PAHs extrahovány po dobu 18 hodin. V první případě byl využit aceton, který vykazoval lepší hodnoty výtěžnosti acenaftenu-d10 (88 %) oproti směsi acetonu a cyklohexanu v poměru 1:1 (75 %) použitými ve druhém případě. V případě fenanthrenu-d10 byla však lepší účinnost získána při použití směsi acetonu a hexanu (66 %), oproti acetonu (58 %). V případě vysokomolekulárního chrysenu-d12 byla účinnost shodně relativně nízká (29 %). Reflux extrakce probíhala po dobu 4 hodin a PAHs byly extrahovány pomocí dichlormethanu, toluenu a směsi acetonu a cyklohexanu (poměr 1:1). Toluén prokázal nejvyšší účinnost znovuzískání analytu v případě fenanthrenu-d10 (68 %), druhý nejúčinnější dichlormethan zregeneroval pouze 50 %. V případě vysokomolekulárního chrysenu-d12 byl opět výrazně nejúčinnější toluén (58 %), druhý nejúčinnější dichlormethan zregeneroval pouze 11 %. Při znovunabývání acenaftenu-d10 byla však největší účinnost zaznamenána za použití dichlormethanu (83 %), následovaného směsí acetonu a cyklohexanu (80 %). V případě toluenu činil zisk pouze 68 %. Tato nízká výtěžnost nízkomolekulárního acenaftenu-d10 je pravděpodobně způsobena následným sušením extraktu před samotnou analýzou. Během vypařování toluenu mohlo rovněž dojít ke ztrátě určitého množství analytu. Tento závěr byl potvrzen při analýze blanku vzorku [56].

Technika PSE byla pro extrakci PAHs z biouhlu byla využita například ve studii Gonzaleze a kolektivu. Jako rozpouštědla byla využita směs dichlormethanu a acetonu v poměru 1:1 za teploty 100 °C a tlaku 1 MPa. Dosažení požadovaných podmínek trvalo 5 minut a dalších 5 minut byly podmínky udržovány před tím, než byl extrakt převeden do připravené vialky. Následná analýza probíhala na GC-MS, kde bylo detekováno 28 sloučenin včetně 16 polycyklických aromatických uhlovodíků sledovaných EPA [57].

## 2.7 Plynová chromatografie

Plynovou chromatografií je označována technika, kdy se využívá jako mobilní fáze tzv. nosný plyn [53], který musí být inertní (tedy neinteraguje se složkami vzorku) [58]. Nejčastěji se jako nosný plyn využívá dusík, vodík nebo helium. Vzorek, který je v kapalně nebo plynné fázi je dávkován do nosného plynu, a aby mohl být nosným plynem přenášen, tak musí být bezprostředně přeměněn na plynnou fázi (musí být těkavý). Separace složek analytu probíhá na koloně podle velikosti afinity ke stacionární fázi. V minulosti se využívaly hlavně náplňové kolony, v současnosti jsou většinou využívány kolony kapilární, zejména při tandemovém zapojení plynového chromatografu s hmotnostním spektrometrem. Kapilární kolony mají větší separační schopnost ve srovnání s kolonami náplňovými. Kolona je umístěna v termostatu, kterým lze kolonu zahřívat ve velkém rozmezí teplot. Teplota je důležitým parametrem ovlivňujícím rovnováhu vzorku mezi stacionární fází a nosným plynem. Pro maximalizaci rozdělení složek, je proto důležité nastavit vhodný teplotní gradient (teplota se během měření postupně zvyšuje). Po separaci v koloně jsou následně jednotlivé složky analytu detekovány detektorem. Signál musí být stabilní a reprodukovatelný, aby mohl být správně vyhodnocován [59]. Plynová chromatografie disponuje velmi dobrými mezemi detekce např. při využití

běžného plamenově ionizačního detektoru (FID). Tyto limity však lze ještě zlepšit při použití tandemového spojení plynového chromatografu s hmotnostním spektrometrem. Schéma průběhu analýzy na plynovém chromatografu znázorňuje *Obrázek 6* [53].

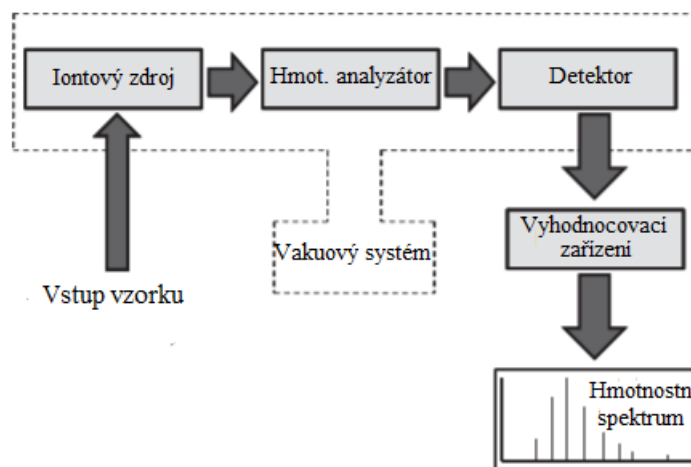


*Obrázek 6: Schéma plynové chromatografie [60]*

## 2.8 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie je separační technika, při které dochází k rozdělení iontů v plynné fázi na základě jejich poměru hmotnosti a náboje ( $m/z$ ) a analýze jejich množství. Nejprve je vzorek převeden do plynné fáze a následně je ionizován v iontovém zdroji. Ionty jsou poté elektrostaticky urychlovány a poté vylétají z iontového zdroje do hmotnostního analyzátoru. Ionizace může probíhat podle analyzovaného vzorku různými způsoby. Mezi běžné techniky ionizace v hmotnostní spektrometrii patří například elektronová ionizace, chemická ionizace atd. Separace iontů v hmotnostním analyzátoru může podle aplikace rovněž probíhat pomocí různých technik. Nejvíce využívané jsou kvadrupoly, iontová past nebo průletový analyzátor (TOF). Po separaci žádoucích iontů podle poměru  $m/z$  jsou ionty detekovány na detektoru, obvykle se využívá elektronový násobič nebo Faradayův detektor. Separace iontů v hmotnostním analyzátoru a jejich následná detekce probíhá ve vysokém vakuu, proto musí přístroj rovněž obsahovat výkonný vakuový systém [59].

Hmotnostní spektrometrie umožňuje kvalitativní i kvantitativní analýzu. Dosahuje téměř bezkonkurenčních detekčních limitů, přesto je hmotnostní spektrometrie velmi všestranná a časově nenáročná technika. Často se uplatňuje v tandemových technikách zejména s plynovou chromatografií (GC-MS), popřípadě je možné provádět vícenásobnou hmotnostní spektrometrii. Hmotnostní spektrometrie umožňuje identifikovat a určit molekulovou hmotnost různých látek, významně také napomáhá při určování struktury organických látek. Schéma průběhu analýzy na hmotnostním spektrometru znázorňuje *Obrázek 7* [53].



*Obrázek 7: Schéma hmotnostní spektrometrie [61]*

## 2.9 Plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GC-MS)

Tato technika slouží k identifikaci a kvantifikaci těkavých látek, které jsou přítomny v komplexnějších směsích. Největším problémem pro správnou funkčnost techniky je pracovní tlak, který se mezi GC a MS liší až o 9 řádů, proto je nutný výkonný vakuový systém. V současnosti se využívají úzké kapilární kolony s malým průtokem, které se zavádí přímo do iontového zdroje. Jako nosný plyn se využívá obvykle helium, aby bylo zabráněno ionizaci mobilní fáze. Při této instrumentaci je možné zajistit nízký tlak v iontovém zdroji [62].

### 2.9.1 GC-MS využívané při analýze biouhlu v odborné literatuře

Fabbri a kolektiv využívali metodu GC-MS k analýze referenčního vzorku biouhlu a referenčního vzorku půdy pro stanovení 16 PAHs sledovaných organizací EPA. Využili k tomu plynový chromatograf, který obsahoval křemennou kapilární kolonu. Jako nosný plyn bylo využito helium. Hmotnostní spektrometr využíval elektronovou ionizaci a kvadrupol jako hmotnostní analyzátor. Výsledky analýzy potvrdily v drtivé většině případů koncentrace certifikovaných hodnot PAHs referenčních vzorků [56].

De la Rosa a kolektiv analyzovali pomocí GC-MS 4 různé biouhly. Biouhly vznikly pyrolýzou dřevěných štěpků, papírenského kalu, odpadního kalu a starého dřeva vinné révy. Pro přesnější kvantifikaci PAHs sledovaných organizací EPA byly využity interní standardy (5 deuterovaných PAHs). Plynový chromatograf obsahoval křemennou kapilární kolonu a jako nosný plyn bylo využito helium. Hmotnostní spektrometr využíval elektronovou ionizaci a kvadrupol jako hmotnostní analyzátor. Touto analýzou bylo úspěšně kvantifikováno 16 PAHs sledovaných organizací EPA. Suma těchto 16 látek u prvních 3 zmiňovaných biouhlů nepřesahovala 4 g/t. Tyto biouhly by splňovaly EBC i IBC limity nejkvalitnějších biouhlů. U 4. biouhlu ze starého dřeva vinné révy byla zaznamenána suma těchto 16 látek cca. 15 g/t. Tento biouhel by splňoval limity pouze pro méně kvalitní biouhly [63].

## 2.10 Normy využívané pro analýzu biouhlu

Hodnocení biouhlu se provádí na evropské (EBC) i mezinárodní úrovni (IBI). Parametry obou organizací se nepatrně liší. V případě evropských norem se biouhel rozřazuje do tříd kvality. Nej kvalitnější biouhly mají minimální obsah nežádoucích látek, jakými mohou být třeba PAHs, PCBs nebo těžké kovy a deklarují obsah nutrientů a specifických vlastností biouhlu (např. celkový povrch). Nejméně kvalitní biouhly mají nižší nároky na tato kritéria. IBI normy rozlišují biouhly podle toho, kde má být aplikován, proto se maximální tolerované hodnoty liší. Srovnání limitů PAHs a PCBs obou institucí znázorňuje *Tabulka 2*. Obě instituce se také liší užívanými platnými normami pro stanovení parametrů. Tyto normy jsou rovněž znázorněny v *Tabulce 2* a dále popsány [64].

*Tabulka 2: Srovnání EBC a IBI limitů a norem*

	<b>EBC limity</b>	<b>EBC normy</b>	<b>IBI limity</b>	<b>IBI normy</b>
<b>PAHs</b>	Třída 1: 4±2 g/t	DIN EN 15527 nebo DIN CEN/TS 16181	Podle aplikace v rozsahu 6–300 g/t	US EPA 3540 US EPA 8270
	Třída 2: 4±2 g/t			
	Třída 3: 6,0±2,2 g/t			
	Třída 4: 30 g/t			
<b>PCBs</b>	0,2 g/t	AIR DF 100, HRMS nebo analog US EPA 8290	Podle aplikace v rozsahu 0,2–0,5 g/t	US EPA 8082 nebo US EPA 8275

### 2.10.1 Evropská legislativa pro stanovení PAHs analogická s DIN EN 15527: 2008-9 (extrakce toluenem) a DIN EN 16181: 2019-08 s druhou extrakční metodou (EBC norma)

2,5 g předsušeného vzorku je rozmělněno a naváženo a následně umístěno do extrakční nádoby. Vzorek se extrahuje do 50 ml toluenu metodou reflux po dobu 2 hodin. Výsledný extrakt je zakoncentrován na 10 ml. Alikvótní část extraktu je poté převedena do vialky, která je umístěna do autosampleru. PAHs se analyzují pomocí plynové chromatografie. Podmínky plynové chromatografie znázorňuje *Tabulka 3* [9].

**Tabulka 3:** Nastavení podmínek plynové chromatografie pro analýzu PAHs

Plynový chromatograf	Network GC System 7890N a 5975C MSD a inertXL AS 7693 Fa: Agilent Techn
Kapilární kolona	HP 5MS (30 m 0.25 mm x 0.25 µm)
Teplotní program	90 °C po dobu 0,5 min
	zahřívání 20 °C/min na 250 °C
	zahřívání 5 °C/min na 275 °C
	zahřívání 20 °C/min na 320 °C (5 min udržovat)
Trasovací linie	280 °C
MSD teplota	150 °C
Objem nástriku	1 µl
Teplota nástriku	250 °C
Nosný plyn	Helium (1,5 ml/min)

#### **2.10.2 US EPA metoda 3540C a US EPA metoda 8270E (IBI norma)**

Vzorky jsou připraveny pro analýzu na GC-MS vhodnou metodou. Touto metodou je Soxhletova extrakce. Pevný vzorek je smíchán s bezvodým síranem sodným a poté je umístěn do extrakční patry nebo mezi dvě zátky ze skelné vaty. Extrakce probíhá s využitím vhodného rozpouštědla v Soxhletově extraktoru. Extrakt je následně vysušen, popřípadě zakonzentrován [65]. Výsledný extrakt je následně vstříknut do GC, který obsahuje úzkou křemennou kapilární kolonu. Výsledné analyty jsou detekovány pomocí MS [66].

#### **2.10.3 US EPA metoda 8082A (IBI norma)**

Pevné vzorky mohou být extrahovány do hexan-acetonu (poměr 1:1) nebo do dichlormethanu-acetonu (poměr 1:1) za využití metody 3540 (Soxhlet), metody 3541 (automatizovaný Soxhlet), metody 3545 (fluidní extrakce podporována tlakem), metody 3546 (mikrovlnná extrakce), metody 3550 (ultrazvuková filtrace), metody 3562 (superkritická fluidní extrakce) nebo jiné vhodné techniky. Následně je vhodné množství získaného extraktu nastříknuto do plynového chromatografu, který je vybaven křemennou kapilární kolonou. Detekce je prováděna elektronovým záchytom nebo vodivostním detektorem [67].

#### **2.10.4 US EPA metoda 8275A (IBI norma)**

Část vzorku o hmotnosti 0,003–0,250 g (podle očekávané koncentrace) se po navážení umístí do extrakční nádoby a poté je zahřát na teplotu 340 °C. Tato teplota je stabilní po dobu 3 minut. Látky, které byly takto tepelně uvolněny jsou vyplaveny do plynového chromatografu, kde probíhá analýza. Analyty jsou následně detekovány pomocí hmotnostního spektrometru [68].

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Použité chemikálie

- ◁ Toluen  $\geq 99,8\%$ , HiPerSolv CHROMANORM® pro HPLC (VWR)
- ◁ Hexan  $\geq 97\%$ , Chromasolv pro HPLC (GC) (Sigma-Aldrich)
- ◁ Dichlormethan (Honeywell)
- ◁ Silikagel (Sigma-Aldrich)
- ◁ Hydromatrix (Agilent Technologies)
- ◁ Skelná vata (Supelco)
- ◁ Pentahydrát hydroxidu tetramethylamonného  $\geq 95,0\%$  (Sigma Aldrich)
- ◁ Hexamethyldisilazan  $\geq 99,0\%$  pro GC derivatizaci (Sigma-Aldrich)

#### 3.2 Použité standardy

- ◁ PAH Standard, 38 components (Sigma Aldrich)

**Tabulka 4:** Látky obsažené ve standardu

Benzofuran	Indan	Inden
Naftalen	Chinolin	2-methylnaftalen
Isochinolin	1-methylnaftalen	Thionaften
Indol	Bifenyl	2,6-dimethylnaftalen
Acenaftylen	Acenaften	Dibenzofuran
2,3,5-trimethylnaftalen	Fluoren	Dibenzothiofen
Fenantren	Antracen	Akridin
Fenanthridin	Karbazol	1-methylfenantren
Fluoranthén	Pyren	Benzo(a)antracen
Chrysen	Benzo[b]fluoranthén	7,12-dimethylbenzo[a]antracen
Benzo[k]fluoranthén	Benzo[e]pyren	Perylen
Benzo[a]pyren	3-methylcholanthen	Dibenzo[a,h]antracen
Indeno[1,2,3-cd]pyren	Benzo[ghi]perylene	

- ◁ PCB-Mix 1 (Sigma Aldrich)

**Tabulka 5:** *Látky obsažené ve standardu*

2,3',4,4',5'-pentalorbifenyl	2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorbifenyl	2,2',3,4,4',5'-hexachlorbifenyl
2,4,4'-trichlorbifenyl	2,2',4,4',5,5'-hexachlorbifenyl	2,2',5,5'-tetrachlorbifenyl

- ◁ Deuterated PAH, 5 components (Sigma Aldrich)

**Tabulka 6:** *Látky obsažené ve standardu*

Naftalen-d8	Acenaften-d10	Fenanthren-d10
Chrysen-d12	Perylen-d12	

### 3.3 Použité plyny

- ◁ Dusík – 4.7 (SIAD)
- ◁ Helium – 6.0 (SIAD)

### 3.4 Použité přístroje

- ◁ Analytické váhy (Kern 770)
- ◁ Oscilační mlýn MM 200 (Retsch Verder s.r.o.)
- ◁ Extraktor one PSE (Applied Separations)
- ◁ Rotační vakuová odparka Rotavapor R-205 (Büchi)
- ◁ Vodní lázeň, B-490 (Büchi)
- ◁ Regulátor vakua, V-800 (Büchi)
- ◁ Plynový chromatogram: SCION 436-GC (Bruker)
  - ◁ DB-EUPAH (20 m x 0,180 mm x 0,14 µm)
- ◁ Hmotnostní spektrometr: EVOQ TQ (Bruker)
- ◁ Plynový chromatograf: 6890N Network GC systém (Agilent Technologies)
  - ◁ Rxi5Silms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
  - ◁ BPX50 (1,5 m x 0,1 mm x 0,1 µm)
- ◁ Hmotnostní spektrometr: Pegasus IVD (LECO)
- ◁ Elektrická troubková pec (HPservis pece s.r.o)
- ◁ Rozvodná skříň s PID regulátorem HT 40 B ((HPservis pece s.r.o)



- ◁ Běžné laboratorní vybavení

### 3.5 Použitý software

- ◁ GC remote control (Bruker)
- ◁ Bruker MS Workstation (Bruker)
- ◁ Data Analysis (Bruker)
- ◁ ChromaTOF (Leco)
- ◁ Microsoft Office Word 365 ProPlus
- ◁ Microsoft Office Excel 365 ProPlus

### 3.6 Použité vzorky

Vzorky biouhlu byly dodány výzkumným centrem AdMaS a rovněž bylo pracováno s několika komerčními vzorky. Vzorky dodané AdMaSem byly vytvořeny mikrovlnnou nebo tepelnou pyrolýzou odpadních kalů nebo tepelnou pyrolýzou gastroodpadu. Odpadní kaly pocházely ze dvou čistíren odpadních vod z České republiky, menší z nich je projektována pro 80 000 ekvivalentních obyvatel, na větší z nich je napojeno 529 073 ekvivalentních obyvatel. Dva vzorky odpadních kalů pocházely z městysu v Německu. Komerční vzorky obsahují směs různé biomasy. *Tabulka 7* a *Tabulka 8* zobrazují označení jednotlivých vzorků a velikost čistírny odpadních vod, ze které byly získány [označeny písmenky m (malá), v (velká)], z AdMaSu, jejich příměsí a navážené množství s kterým bylo nadále pracováno. *Tabulka 9* zobrazují označení jednotlivých vzorků z AdMaSu, jejich příměsí a navážené množství s kterým bylo nadále pracováno. Všechny vzorky z AdMaSu byly analyzovány dvakrát, aby byla zhodnocena reprodukovatelnost metody. *Tabulka 10* znázorňuje označení a navážené množství komerčních biouhlů.

**Tabulka 7:** Vzorky biouhlu z odpadních kalů vytvořené mikrovlnnou pyrolýzou spolu s aditivy dodané AdMaSem

Označení vzorku	Dřevěné piliny (%)	Zeolit (%)	Hmotnost (g)
B1A (m)	50		1,0019
B1B (m)	50		0,9816
B2A	45	5	1,0045
B2B	45	5	1,0122
B3A	20	5	1,0140
B3B	20	5	1,0078
B4A (v)		5	1,0517
B4B (v)		5	1,0255
B5A (v)	45	5	1,0027
B5B (v)	45	5	1,0214
B6A (v)	20	5	1,0047
B6B (v)	20	5	1,0372
B7A (v)	25		0,9794
B7B (v)	25		0,9705
B8A (m)	45	5	1,0470
B8B (m)	45	5	1,0156
B9A (v)	50		1,0441
B9B (v)	50		0,9825
B10A (m)		5	1,0112
B10B (m)		5	1,0100
B11A (m)	25		1,0513
B11B (m)	25		0,9996

**Tabulka 8:** Vzorky biouhlu z odpadních kalů vytvořené tepelnou pyrolýzou spolu s aditivy dodané AdMaSem

Označení vzorku	Dřevěné piliny (%)	Zeolit (%)	Hmotnost (g)
B12A (v)			0,9933
B12B (v)			1,0547
B13A (v)		5	1,0452
B13B (v)		5	1,0359
B14A (v)	25		1,0066
B14B (v)	25		1,0218
B15A (v)	50		0,9933
B15B (v)	50		0,9931
B16A (v)	20	5	1,0054
B16B (v)	20	5	1,0035
B17A (v)	45	5	1,0075
B17B (v)	45	5	1,0043
B18A (m)			0,9971
B18B (m)			1,0223
B19A (m)		5	1,0026
B19B (m)		5	1,0126
B20A (m)	25		0,9965
B20B (m)	25		1,0118
B21A (m)	20	5	0,9987
B21B (m)	20	5	1,0057
B22A (m)	50		1,0169
B22B (m)	50		1,0009
B23A (m)	45	5	1,0077
B23B (m)	45	5	1,0122

**Tabulka 9:** Vzorky biouhlu z gastroodpadu vytvořené tepelnou pyrolýzou spolu s aditivy dodané AdMaSem

Označení vzorku	Dřevěné piliny (%)	Zeolit (%)	Hmotnost (g)
G1A			1,0155
G1B			1,0090
G2A	20	5	1,0520
G2B	20	5	1,0095
G3A	25		1,0083
G3B	25		1,0118
G4A	25		0,9968
G4B	25		1,0271
G5A	20	5	1,0119
G5B	20	5	1,0028
G6A			1,0129
G6B			1,0361

**Tabulka 10:** Vzorky biouhlu od komerčních dodavatelů

Označení vzorku	Hmotnost (g)
Basna <2 mm	0,9944
Basna >2 mm	0,9653
EnWerk <2 mm	0,9876
EnWerk >2 mm	0,9552
Káňa <2 mm	1,0343
Káňa >2 mm	0,9968
Zera <2 mm	1,0343
Zera >2 mm	1,0012
Sonnenerde <0,5 mm	1,0361
Sonnenerde 0,5–2 mm	1,0174
Sonnenerde 2–4 mm	1,0330
Sonnenerde >4 mm	1,0403
Novoterra <0,5 mm	1,0139
Novoterra 0,5–2 mm	1,0353
Novoterra 2–4 mm	1,0097
Novoterra >4 mm	1,0310

### 3.7 Příprava kalibrační řady

Byla připravena řada kalibračních roztoků. Příprava probíhala ředěním standardů pomocí toluenu. Nejprve byly připraveny zásobní roztoky, které obsahovaly PAHs i PCBs, z těchto roztoků byla ředěním zásobních roztoků sestavena kalibrační řada o 9 bodech. Koncentrace jednotlivých bodů znázorňuje *Tabulka 11*. Následně byl přidán vnitřní standard (d-PAHs) tak, aby výsledná koncentrace vnitřního standardu činila 400 ng/ml.

**Tabulka 11:** Koncentrace v jednotlivých roztocích kalibrační řady

Číslo roztoku kalibrační řady	Koncentrace (ng/ml)
1	1
2	10
3	50
4	100
5	250
6	500
7	750
8	1000
9	2000

### **3.8 Příprava vzorků**

Vzorky byly dodány v plastových sáčcích o přibližné hmotnosti 20–30 g ve formě peletek. Do 2 mlecích nádobek byl vložen vzorek téměř po vršek nádoby (nutné pracovat v rukavicích, aby nedošlo ke znehodnocení vzorku). Poté jsou vloženy mlecí kuličky a nádoby se uzavrou. Nádobky jsou následně připevněny k oscilačnímu mlýnu. Program byl nastaven na 25 Hz a doba mletí byla nastavena na 3 minuty, pokud však po třech minutách zůstávaly nerozemleté části vzorku, tak byla doba prodloužena. Mletí se opakovalo, dokud nebyl všechen vzorek rozemlet. Po každém rozemletém vzorku bylo nutné důkladně vytřít mlecí nádobky a kuličky buničinou, aby nedocházelo ke znehodnocení dalších vzorků. Rozemleté vzorky byly poté uloženy do čistých plastových sáčků.

### **3.9 Extrakce vzorků**

Nejprve byla připravena extrakční patrona. Na konec patrony byl připevněna frita s kouskem filtračního papíru a uzavřen matkou (nutné pracovat v rukavicích, aby nedošlo ke znehodnocení vzorku). Poté byly do patrony nasypány skleněné kuličky (pro vyplnění prostoru patrony a izolaci vzorku, asi 2 lžičky). Následně bylo naváženo přibližně 1 g vzorku, všechny navážené hmotnosti byly zaznamenány. Ke vzorku byl přidán hydromatrix (cca lžička), který byl promíchán se vzorkem, pro jednodušší převedení vzorku do patrony). Po převedení vzorku byl přidán vnitřní standard, a nakonec byly až po vršek patrony přisypány skleněné kuličky (asi 2 cm pod okraj patrony). Takto připravená patrona byla vložena do extraktoru. Extrakce probíhala ve 3 cyklech. Doba zdržení rozpouštědla v patroně při 1 cyklu byla 15 minut. Extrakce s využitím toluenu probíhala při teplotě 130 °C a tlaku 120 bar.



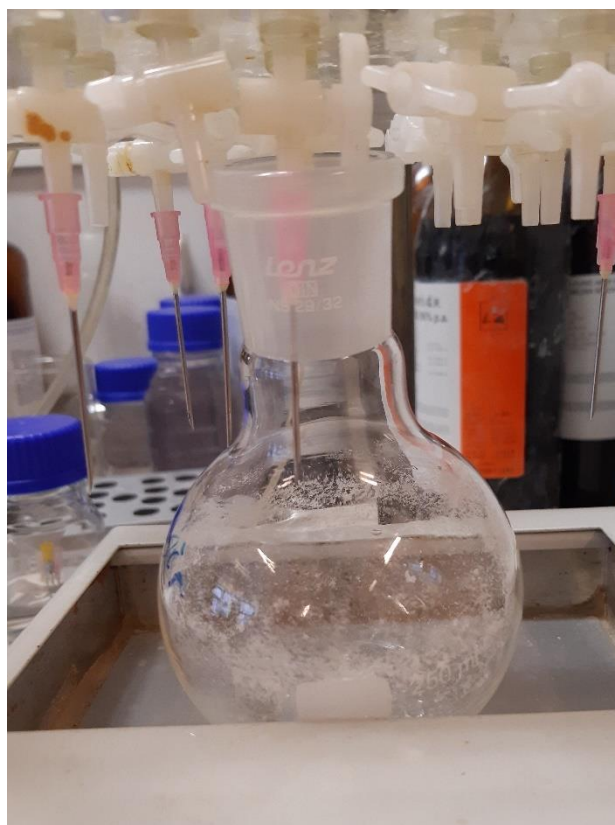
*Obrázek 8: Extraktor one PSE (Applied Separations)*

### 3.10 Odpaření rozpouštědla

Po extrakci byl extrakt převeden do odpařovací baňky a následně byl odpařen na rotační vakuové odparce. Na dně bylo ponecháno pouze malé množství rozpouštědla, které bylo následně dosušeno pomocí dusíku. Do vysušeného extraktu bylo přidáno 1 ml toluenu pomocí Hamiltonovy stříkačky a po rozpuštění byl celý objem odebrán pomocí Pasteurovy pipety a následně byl přefiltrován přes nylonový filtr do připravené vialky. Vialky byly náležitě popsány a uskladněny v lednici, dokud nebyly analyzovány na GC-MS.



**Obrázek 9:** *Vypařování rozpouštědla na vakuové odparce*



**Obrázek 10:** *Dosušování vzorku pomocí dusíku*



*Obrázek 11: Čištění a filtrace vzorku pomocí stříkačkového filtru*

### **3.11 Přechišťování vzorků**

Na přechišťování vzorků se využíval silikagel, který byl nejprve aktivován tak, že byl ponechán 3 hodiny v sušárně o teplotě 180 °C. Do čisticí kolony byla nejprve vložena vata a na ní byl nasypán silikagel přibližně do výšky 10 cm a před klepáním byla kolona naplněna hexanem. Poté, co byl odpuštěn přebytečný hexan byl do kolony nanesen vzorek pomocí Pasteurovy pipety. Následně bylo přidáno 5 ml hexanu a po jeho odkapání bylo přidáno 20 ml toluenu. Potom, co byl všechn toluen vykapán do připravené odpařovací baňky, byl odpařen na odparce. Následný postup byl již shodný jako v kapitole 3.10.

### **3.12 Postup termochemolýzy**

Každý vzorek byl měřen třikrát. Jednou bez chemické derivatizace a poté byla provedena dvoustupňová termochemolýza. Po každém kroku byl vzorek analyzován. Na lodičku bylo naváženo a rovnoměrně rozprostřeno 0,5 g vzorku. Lodička byla vložena do pyrolýzní trubice a zahřáto na 400 °C. Rychlost zahřívání byla přibližně 10 °C za minutu a po dosažení teploty 400 °C byla teplota stabilní po dobu 30 minut. Uvolněné sloučeniny byly unášeny proudícím dusíkem přes lahev naplněnou dichlormethanem (200 ml). Průtok dusíku byl přibližně 150 ml/min. Po provedení procedury byl dichlormethan převeden do odpařovací baňky a byl přidán vnitřní standard. Jako vnitřní standard byl vybrán undekan. Baňka byla připevněna na vakuovou odparku a následný postup byl totožný jako v kapitole 3.10. Jediný rozdíl byl, že po vysušení dusíkem byl do vialky místo toluenu přidán dichlormethan. Poté byl vzorek analyzován za použití GC-MS.





**Obrázek 12:** Sestavená aparatura pro termochemolýzu

Na čistou lodičku bylo opět naváženo a rovnoměrně rozprostřeno 0,5 g stejného vzorku. Následně bylo ke vzorku přidáno 2 ml HMDS a vzorek byl čínidlem hodinu impregnován. Další postup byl stejný jako u kroku bez chemické derivatizace, pouze výsledná teplota byla 300 °C. Potom, co lodička se vzorkem a pyrolyzátor dostatečně vychladly, bylo ke vzorku přidáno 2 ml TMAH pentahydrátu, který byl rozpuštěn v methanolu v hmotnostním poměru 1:1. Vzorek byl ponechán hodinové impregnaci a následný postup byl shodný jako v kroku bez chemické derivatizace.

### 3.13 Plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem

Plynový chromatograf Bruker obsahoval křemennou kapilární kolonu DB-EUPAH (20 m x 0,180 mm x 0,14 µm), která je speciálně navržena pro analýzu 16 PAHs sledovaných EPA. Vzorky byly dávkovány pomocí autosampleru do proudu nosného plynu (helium). Plynový chromatograf je tandemově zapojený s hmotnostním spektrometrem, který využívá elektronovou ionizaci a jednotlivé ionty jsou následně separuje pomocí kvadrupolu. Nastavené parametry plynového chromatografu znázorňuje *Tabulka 12*.

Dvoudimenzionální analýza probíhala na plynovém chromatografu Pegasus, který obsahoval primární kolonu Rxi5Silms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) a sekundární kolonu BPX50 (1,5 m x 0,1 mm x 0,1 µm). Vzorky byly dávkovány pomocí autosampleru do proudu nosného plynu (helium). Plynový chromatograf je tandemově zapojený s hmotnostním spektrometrem, který využíval průletového analyzátoru (TOF). Nastavené parametry plynového chromatografu znázorňuje *Tabulka 13*.

Pro analýzu na GC-MS po termochemolýze byl využit rovněž plynový chromatograf Pegasus, který obsahoval kolonu Rxi-5Sil MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Vzorby byly dávkovány pomocí autosampleru do proudu nosného plynu (helium). Plynový chromatograf je tandemově zapojený s hmotnostním spektrometrem, který využíval průletového analyzátoru (TOF). Nastavené parametry plynového chromatografu znázorňuje *Tabulka 14*.

**Tabulka 12:** Nastavení podmínek plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (Bruker)

<b>Doba analýzy</b>	22 min
<b>Průtok nosného plynu</b>	0,70 ml/min (He)
<b>Objem nástřiku</b>	1 µl
<b>Teplota injektoru</b>	270 °C
<b>Kolona</b>	DB-EUPAH (20 m x 0,180 mm x 0,14 µm)
<b>Teplotní program</b>	Po dobu 1 min 80 °C
	Zahřívání 15 °C/min na 320 °C
	Po dobu 5 min 320 °C
<b>Teplota iontového zdroje</b>	260 °C
<b>Rozsah sledovaných hmot</b>	30–400 <i>m/z</i>
<b>Analyzátor</b>	Kvadrupol

**Tabulka 13:** Nastavení podmínek plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií pro termochemolýzu (Pegasus)

<b>Průtok nosného plynu</b>	1 ml/min
<b>Objem nástřiku</b>	1 µl
<b>Teplota injektoru</b>	270 °C
<b>Primární kolona</b>	Rxi5Silms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
<b>Sekundární kolona</b>	BPX50 (1,5 m x 0,1 mm x 0,1 µm)
<b>Teplotní program</b>	Po dobu 1 min 100 °C
	Zahřívání 10 °C/min na 240 °C
	Zahřívání 5 °C/min na 320 °C držet 15 minut
<b>Offset sekundárního termostatu</b>	+15 °C
<b>Offset modulátoru</b>	+15 °C
<b>Hot puls</b>	1,1 s
<b>Cool time</b>	0,9 s
<b>Analyzátor</b>	TOF
<b>Rozsah sledovaných hmot</b>	300–500 <i>m/z</i>
<b>Rychlost snímání spekter</b>	200 sp/s
<b>Napětí detektoru</b>	1950 V (1620 V)

**Tabulka 14:** Nastavení podmínek plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií pro termochemolýzu (Pegasus)

<b>Průtok nosného plynu</b>	1 ml/min (He)
<b>Objem nástřiku</b>	1 $\mu$ l
<b>Teplota injektoru</b>	280 °C
<b>Kolona</b>	Rxi-5Sil MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m)
<b>Teplotní program</b>	Po dobu 1 min 50 °C
	Zahřívání 5 °C/min na 150 °C
	Zahřívání 20 °C/min na 320 °C držit 10 minut
<b>Teplota iontového zdroje</b>	260 °C
<b>Rozsah sledovaných hmot</b>	30–400 $m/z$
<b>Rychlost snímání spekter</b>	15 spekter/s
<b>Napětí na detektoru</b>	1620 V
<b>Teplota iontového zdroje</b>	250 °C
<b>Analyzátor</b>	TOF



**Obrázek 13:** Plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem (Bruker)

### 3.13.1 Metoda SIM pro stanovení PAHs a PCBs

Pro sestavení metody byl nejprve změřen nejvyšší bod kalibrační řady (2 000 ng/ml) metodou SCAN. Pomocí knihovny spekter byly identifikovány jednotlivé vzorky, aby mohla být vytvořena metoda SIM (monitorování vybraného iontu). Každému vzorku byl nastaven retenční čas, jeden kvantifikační iont a dva ionty kvalifikační. Jednotlivé parametry metody jsou vyobrazeny v *Tabulce 15*.

**Tabulka 15:** Parametry nastavené pro měření na GC-MS (Bruker)

Název látky	Ret. čas (min)	Kvant. iont	Kval. iont 1	Kval. iont 2
Benzofuran	2,85	118,23	89,22	90,25
Indan	2,98	117,26	118,28	115,25
Inden	3,20	115,24	116,25	63,26
Naftalen-d8	4,58	136,33	54,28	108,30
Naftalen	4,62	128,26	51,27	127,26
Thionaften	4,84	134,22	89,23	90,25
2-methylnaftalen	5,43	129,27	102,25	76,24
Chinolin	5,53	142,30	141,28	115,26
1-methylnaftalen	5,66	129,26	102,24	51,33
Isochinolin	5,76	142,30	141,29	115,26
Indol	6,13	117,25	90,25	89,24
Bifenyl	6,37	154,3	153,31	76,23
2,6-dimethylnaftalen	6,41	156,33	141,28	155,31
Acenaftylen	7,25	152,29	76,23	151,28
Acenaften-d10	7,39	162,36	164,39	80,31
Acenaften	7,46	153,30	154,31	76,31
Dibenzofuran	7,66	168,31	139,27	84,28
2,3,6-trimethylnaftalen	7,76	155,32	170,37	153,31
Fluoren	8,24	166,33	165,32	82,11
Dibenzothiofen	9,82	184,30	139,28	92,25
Fenanthren-d10	9,99	188,42	80,26	94,24
Fenanthren	10,03	178,34	76,26	89,30
Antracen	10,08	178,34	76,28	89,30
2,4,4'-trichlorbifenyl	10,24	75,30	186,30	93,17
Akridin	10,35	179,34	89,41	178,33
Fenanthridin	10,55	179,34	76,22	63,26
2,2',5,5'-tetrachlorbifenyl	10,66	110,22	74,22	75,24
Karbazol	10,78	167,32	83,76	166,32
1-methylfenantren	11,00	192,38	191,36	94,87
2,3',4,4',5'-pentalorbifenyl	11,74	109,21	74,20	127,17
Fluoranthren	12,07	202,37	101,27	100,22
Pyren	12,54	202,37	101,20	100,20
2,2',3,4,4',5'-hexachlorbifenyl	12,76	109,18	145,17	144,19
2,2',4,4',5,5'-hexachlorbifenyl	13,29	109,21	145,15	144,17
2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorbifenyl	13,98	108,17	162,18	161,23
Benzo(a)antracen	14,53	228,41	113,20	114,27
Chrysen-d12	14,62	240,47	118,28	120,33
Chrysen	14,67	228,40	113,20	114,26
Benzo[b]fluoranthren	16,31	252,43	126,30	125,22
7,12-dimethylbenzo[a]antracen	16,34	252,43	126,31	113,25
Benzo[k]fluoranthren	16,34	252,41	126,31	113,22
Benzo[e]pyren	16,85	252,42	125,124	126,19
Perylen-d12	17,07	264,51	132,36	130,39
Perylen	17,12	252,42	125,24	126,28
Benzo[a]pyren	17,12	252,42	126,29	125,21
3-methylcholanthren	18,25	126,26	268,46	131,90
Dibenzo[a,h]antracen	18,86	137,21	137,20	278,43
Indeno[1,2,3-cd]pyren	18,86	276,00	274,00	138,26
Benzo[ghi]perylene	19,64	276,42	138,19	137,20

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Kalibrace metodou vnitřního standardu

Před každým změřením bylo nejprve nutné změřit kalibrační závislost. Funkce kalibrační závislosti byla u všech analytů lineární a váhová funkce byla  $1/x$ . Pro každý analyt byl také určen jeden z pěti vnitřních standardů, podle kterého byla přepočítávána skutečná koncentrace analytů ve vzorcích (viz *Tabulka 16*). Jako vnitřní standardy byly využívány deuterované PAHs. Volba d-PAHs k jednotlivým analytům závisela zejména na chemické podobnosti (stejný počet cyklů), nicméně nebyly k dispozici žádné vnitřní standardy pro polychlorované bifenylly. Kvůli těmto problémům nebylo možné polychlorované bifenylly ve vzorcích správným způsobem stanovit, proto byla provedena pouze kvalitativní analýza těchto látek, která byla provedena na GC-MS (Pegasus).

### 4.2 Mez detekce a mez stanovitelnosti

Aby mohly být výsledky náležitě zhodnoceny, je třeba stanovit meze detekce (LOD) a meze stanovitelnosti (LOQ). Mez detekce je určena nejnižší koncentrací analytu, která za daných podmínek ještě může být detekována příslušnou metodou. Mez stanovitelnosti je určena množstvím analytu, které ještě lze za daných podmínek s definovanou přesností stanovit. Pro zjednodušení se za mez stanovitelnosti dosazuje nejnižší bod kalibrační řady, viz *Rovnice (2)*. Meze stanovitelnosti jednotlivých analytů znázorňuje *Tabulka 16* [69]. Mez detekce je následně počítána z určené hodnoty meze stanovitelnosti viz *Rovnice (1)*. Meze detekce jsou rovněž znázorněny v *Tabulce 16* [70].

$$\text{---}, \quad (1)$$

kde  $LOQ$  označuje mez stanovitelnosti.

$$, \quad (2)$$

kde  $c_{min}$  označuje nejnižší hodnotu koncentrace kalibrační řady.

**Tabulka 16:** Meze detekce (LOD) a meze stanovitelnosti (LOQ) a vnitřní standardy pro jednotlivé analyty

Název látky	LOD (ng/ml)	LOQ (ng/ml)	Vnitřní standard
Benzofuran	0,303	1	Naftalen-d8
Indan	0,303	1	Naftalen-d8
Inden	0,303	1	Naftalen-d8
Naftalen	0,303	1	Naftalen-d8
Thionafte	0,303	1	Naftalen-d8
2-methylnaftalen	0,303	1	Naftalen-d8
Chinolin	0,303	1	Naftalen-d8
1-methylnaftalen	0,303	1	Naftalen-d8
Isochinolin	3,030	10	Naftalen-d8
Indol	0,303	1	Naftalen-d8
Bifenyl	0,303	1	Naftalen-d8
2,6-dimethylnaftalen	0,303	1	Naftalen-d8
Acenaftylen	0,303	1	Acenaften-d10
Acenaften	0,303	1	Acenaften-d10
Dibenzofuran	0,303	1	Acenaften-d10
2,3,6-trimethylnaftalen	0,303	1	Naftalen-d8
Fluoren	0,303	1	Acenaften-d10
Dibenzothiofen	0,303	1	Acenaften-d10
Fenanthren	0,303	1	Fenanthren-d10
Antracen	0,303	1	Fenanthren-d10
2,4,4'-trichlorbifenyl	0,303	1	-
Akridin	0,303	1	Fenanthren-d10
Fenanthridin	0,303	1	Fenanthren-d10
2,2',5,5'-tetrachlorbifenyl	3,030	10	-
Karbazol	0,303	1	Fenanthren-d10
1-methylfenantren	0,303	1	Fenanthren-d10
2,3',4,4',5'-pentalorbifenyl	0,303	1	-
Fluoranthren	3,030	10	Chrysen-d12
Pyren	0,303	1	Chrysen-d12
2,2',3,4,4',5'-hexachlorbifenyl	3,030	10	-
2,2',4,4',5,5'-hexachlorbifenyl	3,030	10	-
2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorbifenyl	15,152	50	-
Benzo(a)antracen	0,303	1	Chrysen-d12
Chrysen	0,303	1	Chrysen-d12
Benzo[b]fluoranthren	0,303	1	Perylen-d12
7,12-dimethylbenzo[a]antracen	0,303	1	Chrysen-d12
Benzo[k]fluoranthren	0,303	1	Perylen-d12
Benzo[e]pyren	0,303	1	Perylen-d12
Perylen	0,303	1	Perylen-d12
Benzo[a]pyren	0,303	1	Perylen-d12
3-methylcholanthen	15,152	50	Perylen-d12
Dibenzo[a,h]antracen	15,152	50	Perylen-d12
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,303	1	Perylen-d12
Benzo[ghi]perylene	0,303	1	Perylen-d12

### 4.3 Výťažnost vnitřního standardu po extrakci a sušení

Během přípravy vzorků pro analýzu na GC-MS mohl být ztracen určitý podíl analytů, a to zejména LPAHs, které jsou více těkavé než HPAHs. Aby bylo vyhodnocení vzorků správně provedeno, je třeba přidávat před extrakcí ke vzorku známou koncentraci vnitřního standardu. Podle poměrové ztráty vnitřního standardu během přípravy je poté zpětně dopočítána původní koncentrace sledovaných analytů.

Pro extrakci PAHs byl využit toluen, protože podle dostupné literatury vykazoval dobré účinky extrakce ve srovnání s jinými rozpouštědly. Nicméně toluen byl prokázán jako nepříliš vhodné rozpouštědlo pro stanovování LPAHs, protože přesto že dojde k extrakci LPAHs do tohoto rozpouštědla, je následně velké množství LPAHs ztraceno během sušení rozpouštědla. Přes tyto nedostatky je však toluen stále nejvhodnější rozpouštědlo pro extrakci většiny PAHs. Zástupce LPAHs ve vnitřním standardu je naftalen-d8, acenaften-d10 a fenanthren-d10. Přesto, že účelem vnitřních standardů je eliminovat chybu při stanovování analytů, byl výtěžek známé koncentrace zejména nejmenší molekuly vnitřního standardu, naftalenu-d8, natolik nízký, že docházelo k nepřesnému stanovení analytů, které byly podle tohoto vnitřního standardu přepočítávány. Výťažnost vnitřních standardů, zejména naftalenu-d8, byla také špatně reprodukovatelná, protože velmi záviselo na přesném momentě, kdy bylo sušení rozpouštědla na rotační odparce přerušeno (následně probíhalo sušení pod dusíkem), proto se i výtěžnost LPAHs lišila v rámci jednotlivých vzorků. Rovněž přečištěné vzorky (4 z celkového počtu) vykazovaly nižší koncentraci naftalenu-d8 než v případě vzorků nepřečištěných. Průměrný výtěžek naftalenu-d8 ve všech vzorcích činil 19,85 %, ale medián výtěžku naftalenu-d8 všech vzorků činil pouze 6,85 %. Z těchto údajů vyplývá, že bylo měření velmi špatně reprodukovatelné, proto se i procentuální výtěžnost naftalenu-d8 v jednotlivých vzorcích výrazně lišila. Analyty stanovované podle tohoto vnitřního standardu byly zatíženy velkou chybou z důvodu jejich vlastní špatné reprodukovatelnosti a díky přepočítávání na špatně reprodukovatelný vnitřní standard (všechny PAHs s dvěma cykly, celkem 13 látek, pouze 1 je však sledován EPA).

Ztráta ostatních vnitřních standardů byla sice znatelná, ale mnohem méně než v případě naftalenu-d8. Jednotlivé výtěžnosti zbylých vnitřních standardů byly mnohem lépe reprodukovatelné a dosahovaly také výrazně vyšších hodnot, než v případě naftalenu-d8. Největší výtěžek byl zaznamenán u chrysenu-d12 a fenanthrenu-d10, nižší byl již u perylenu-d12, což bylo zapříčiněno zejména nedokonalou extrakcí této sloučeniny a nejnižší výtěžnost byla v případě acenaftenu-d10, protože byla část ztracena během sušení rozpouštědla. Analyty, které byly přepočítávány na základě těchto vnitřních standardů byly lépe reprodukovatelné, než v případě naftalenu-d8.

### 4.4 Srovnání přečištěných a nepřečištěných vzorků

Některé vzorky byly po extrakci poměrně značně znečištěné, proto byly přečišťovány podle kapitoly 3.11. Výsledky po přečištění byly příznivé, jak dokládá *Tabulka 17*. Po přečištění vzorek obsahoval přibližně stejné množství analytů jak před ním. Největší rozdíly byly pozorovány u HPAHs, a to hlavně u šestiuhlíkatých sloučenin (např. benzo[ghi]perylene). Další

rozdíly byly zaznamenány také u substituovaných naftalenů a dvouuhlíkatých sloučenin. Tato chyba je však způsobena spíše špatnou reprodukovatelností analytů, které jsou těkavé, a které jsou přepočítávány podle vnitřního standardu (naftalenu-d8). Ostatní přečišťované vzorky ve srovnání s nepřečišťovanými jsou uvedeny v příloze v *Tabulce 27*, *Tabulce 28* a *Tabulce 29*.

**Tabulka 17:** Srovnání analýzy přečištěného a nepřečištěného vzorku (B7A a B7B)

	Přečištěný (ng/g)	Nepřečištěný (ng/g)
<b>Suma 16 PAHs (EPA)</b>	4362	4923
<b>Suma substituovaných naftalenů</b>	1557	2213
<b>N-sloučeniny</b>	4946	5829
<b>S-sloučeniny</b>	713,3	826,9
<b>Sloučeniny s 2 cykly</b>	5827	7267
<b>Sloučeniny s 3 cykly</b>	3855	4341
<b>Sloučeniny se 4 cykly</b>	1823	2009
<b>Sloučeniny s 5 cykly</b>	1180	1172
<b>Sloučeniny se 6 cykly</b>	258,5	338,8

#### 4.5 Srovnání výsledků tepelné a slabé mikrovlnné pyrolýzy

Při srovnání analýzy stejných vzorků biomasy, které však byly podrobeny jinému druhu pyrolýzy (mikrovlnná, tepelná) bylo upozorováno, že větší koncentrace 16 PAHs sledovaných EPA byla naměřena v případě pyrolýzy tepelné, a to ve všech sledovaných vzorcích. Ve studii Daiho a kolektivu byl trend opačný, v případě tepelné pyrolýzy bylo naměřeno menší množství 16 PAHs sledovaných EPA, nicméně v této studii bylo dosaženo v obou pyrolýzách vyšších teplot (až 700 °C) a rozdíly v koncentraci byly velice malé. Největší koncentrace PAHs byla v této studii naměřena při teplotě 600 °C [71]. V této diplomové práci byly srovnávány rovněž vzorky podrobené mikrovlnné a tepelné pyrolýzy, nicméně teplota se v obou typech pyrolýzy výrazně lišila. V případě tepelné pyrolýzy dosahovala teplota 600 °C a při pyrolýze mikrovlnné nedosahovala ani 300 °C. Větší část PAHs vzniká až při působení vyšších teplot, kvůli čemu byly nalezeny výrazně větší koncentrace 16 PAHs při použití tepelné pyrolýzy [12].

V *Tabulce 18* je znázorněno celkové srovnání průměrných hodnot výsledků vybraného stejného vzorku při použití tepelné a mikrovlnné pyrolýzy. Ze srovnání lze pozorovat velké rozdíly především v sumě substituovaných naftalenů a sloučenin s 2 cykly. Tato chyba je však z velké části pravděpodobně způsobena nepřesností při stanovování těchto látek, protože jsou těkavé a jsou přepočítávány podle vnitřního standardu (naftalenu-d8). *Tabulka 19* objasňuje označení totožných vzorků podrobených jinému typu pyrolýzy a *Obrázek 14* zobrazuje sloupcový graf sumy koncentrací 16 PAHs sledovaných EPA ve všech srovnávaných vzorcích.

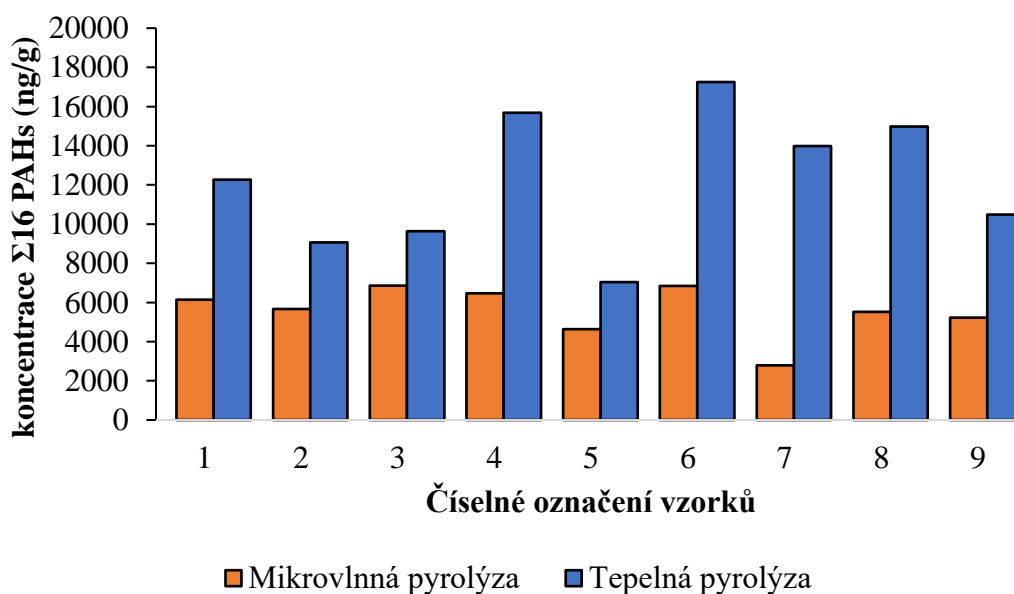


**Tabulka 18:** Srovnání průměrných hodnot výsledků stejného vzorku při použití tepelné a mikrovlnné pyrolýzy (B4 a B13)

	Mikrovlnná	Tepelná
<b>Suma 16 PAHs (EPA)</b>	5661	9072
<b>Suma substituovaných naftalenů</b>	3170	2215
<b>N-sloučeniny</b>	9789	$14,94 \cdot 10^3$
<b>S-sloučeniny</b>	637,6	457,0
<b>Sloučeniny s 2 cykly</b>	$14,74 \cdot 10^3$	$46,65 \cdot 10^3$
<b>Sloučeniny s 3 cykly</b>	4109	2707
<b>Sloučeniny se 4 cykly</b>	1613	1677
<b>Sloučeniny s 5 cykly</b>	586,6	455,2
<b>Sloučeniny se 6 cykly</b>	292,3	224,6

**Tabulka 19:** Označení totožných vzorků biomasy podrobených jinému typu pyrolýzy

Označení vzorku	Označení u MP	Označení u TP
<b>1</b>	B1	B22
<b>2</b>	B4	B13
<b>3</b>	B5	B17
<b>4</b>	B6	B16
<b>5</b>	B7	B14
<b>6</b>	B8	B23
<b>7</b>	B9	B15
<b>8</b>	B10	B19
<b>9</b>	B11	B20



**Obrázek 14:** Sloupkový graf srovnávající sumu koncentrací 16 PAHs (podle EPA) u jednotlivých vzorků při použití různých typů pyrolýzy

#### 4.6 Srovnání výsledků na základě velikosti ČOV, odkud byly vzorky získány

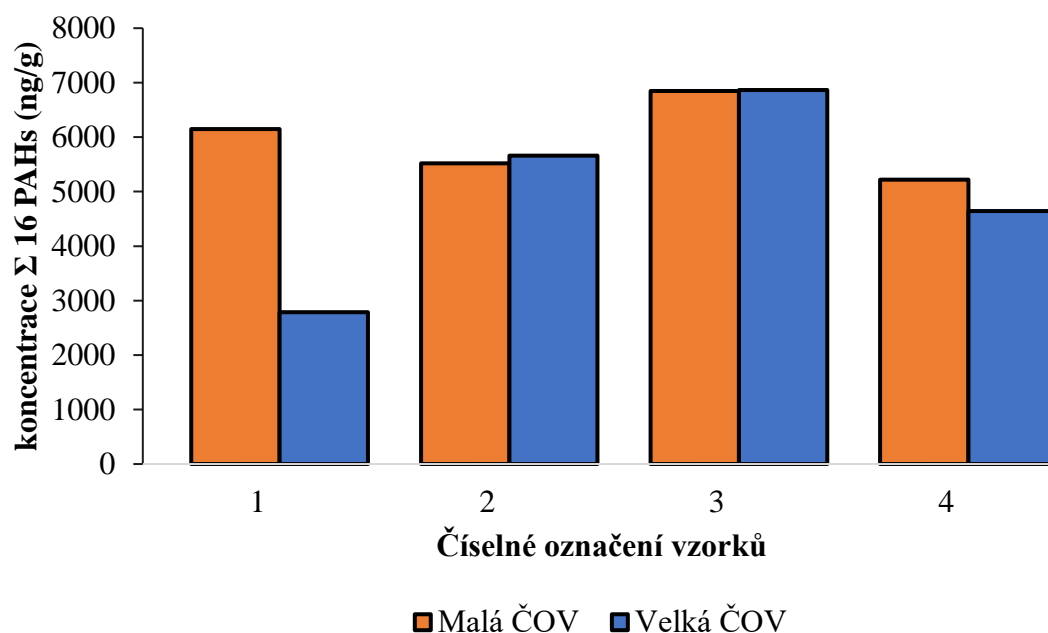
Při porovnávání sumy koncentrací 16 PAHs sledovaných EPA nebyly upozorovány velké rozdíly mezi jednotlivými čistírnami odpadních vod. Srovnávány byly vzorky se stejným množstvím příměsí získaných mikrovlnnou pyrolýzou. Označení jednotlivých vzorků znázorňuje *Tabulka 21*. Tři ze čtyř analyzovaných vzorků dosahovaly velmi podobné koncentrace, jak v případě malé čistírny, tak v případě čistírny velké. Největší rozdíl byl zaznamenán v prvním vzorku (vzorky B1 a B9), nicméně z velké části je tento rozdíl způsobený v různé koncentraci naftalenu, která se lišila o přibližně 1 800 ng/g. Právě koncentrace naftalenu je však zatížena největší chybou ze sledovaných 16 PAHs, protože je naftalen velmi těžkavý a jeho koncentrace je přepočítávána na vnitřní standard (naftalen-d8). Minimální rozdíly v koncentracích by mohly být způsobeny faktem, že většina nalezených PAHs vznikaly až během procesu pyrolýzy, jelikož byly podmínky pyrolýzy pro souběžné vzorky z obou čistíren stejné, tak i koncentrace PAHs se příliš nelišila. Aby však mohla být tato premisa potvrzena, bylo by třeba stanovit množství PAHs také před tím, než byly vzorky zpyrolyzovány. *Tabulka 20* porovnává parametry vybraných vzorků z obou čistíren získaných mikrovlnnou pyrolýzou se stejným množstvím příměsí. *Obrázek 15* znázorňuje sloupcový graf srovnávající sumu koncentrací 16 PAHs (podle EPA) u jednotlivých vzorků získaných z různě velkých ČOV za použití mikrovlnné pyrolýzy.

**Tabulka 20:** Srovnání průměrných hodnot výsledků vzorků získaných z malé a velké čistírny odpadních vod při použití mikrovlnné pyrolýzy. Porovnávány byly vzorky se stejným poměrem příměsí (B11 – malá a B7 – velká)

	Malá čistírna	Velká čistírna
<b>Suma 16 PAHs (EPA)</b>	5218	4642
<b>Suma substituovaných naftalenů</b>	2452	1885
<b>N-sloučeniny</b>	5642	5386
<b>S-sloučeniny</b>	633,8	770,1
<b>Sloučeniny s 2 cykly</b>	8752	6547
<b>Sloučeniny s 3 cykly</b>	2672	4097
<b>Sloučeniny se 4 cykly</b>	2042	1916
<b>Sloučeniny s 5 cykly</b>	1513	1176
<b>Sloučeniny se 6 cykly</b>	520,8	298,7

**Tabulka 21:** Označení vzorků se stejným poměrem příměsí získaných mikrovlnnou pyrolýzou z různě velkých ČOV

Označení vzorku	Označení z malé ČOV	Označení z velké ČOV
<b>1</b>	B1	B9
<b>2</b>	B10	B4
<b>3</b>	B8	B5
<b>4</b>	B11	B7



**Obrázek 15:** Sloupcový graf srovnávající sumu koncentrací 16 PAHs (podle EPA) u jednotlivých vzorků získaných z různě velkých ČOV za použití mikrovlnné pyrolýzy

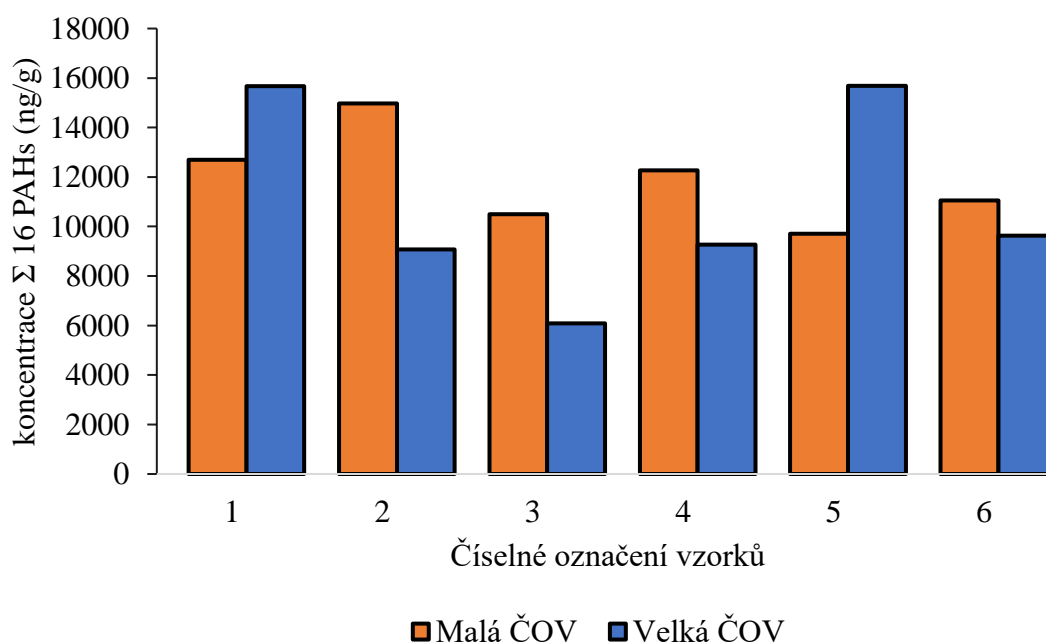
Srovnávány byly také vzorky se stejným množstvím příměsí získaných tepelnou pyrolýzou. Označení jednotlivých vzorků znázorňuje *Tabulka 23*. Stejně jako v případě mikrovlnné pyrolýzy nebyly ani při použití tepelné pyrolýzy se stejným množstvím příměsí znatelný velký rozdíl v koncentracích sumy 16 PAHs sledovaných EPA, přesto byl však nepatrně vyšší. Ve dvou případech byla větší koncentrace u vzorků získaných z větší ČOV a ve čtyřech případech byla větší u vzorků z menší ČOV. Všechny rozdílné případy byly způsobeny zejména v rozdílné koncentraci naftalenu, který je však zatížen největší chybou. Právě naftalen je však zastoupen ve všech vzorcích v největší míře, proto i celkové výsledné rozdíly jsou dobře viditelné (viz *Obrázek 16*). Jelikož však výsledné koncentrace nepřevažují výrazně u vzorků z velké ani malé čistírny, dá se předpokládat, že většina PAHs vzniklo až během procesu pyrolýzy. Stejně jako v případě mikrovlnné pyrolýzy by však bylo nutné provést analýzu také vzorků před pyrolýzou, aby mohl být tento předpoklad potvrzen. *Tabulka 22* porovnává parametry vybraných vzorků z obou čistíren získaných mikrovlnnou pyrolýzou se stejným množstvím příměsí. Velké koncentrace substituovaných naftalenů a sloučenin s dvěma cykly mohou být zatíženy velkou chybou, protože jsou látky v těchto skupinách velmi těkavé a jsou přepočítávány na vnitřní standard (naftalen-d8).

**Tabulka 22:** Srovnání průměrných hodnot výsledků vzorků získaných z malé a velké čistírny odpadních vod při použití nízkoteplotní pyrolýzy. Porovnávány byly vzorky se stejným poměrem příměsí (B18 – malá a B12 – velká)

	Malá čistírna	Velká čistírna
<b>Suma 16 PAHs (EPA)</b>	$12,69 \cdot 10^3$	$15,67 \cdot 10^3$
<b>Suma substituovaných naftalenů</b>	$30,15 \cdot 10^3$	$29,26 \cdot 10^3$
<b>N-sloučeniny</b>	9594	9563
<b>S-sloučeniny</b>	899,0	665,2
<b>Sloučeniny s 2 cykly</b>	$53,88 \cdot 10^3$	$53,31 \cdot 10^3$
<b>Sloučeniny s 3 cykly</b>	3857	3739
<b>Sloučeniny se 4 cykly</b>	1954	2673
<b>Sloučeniny s 5 cykly</b>	536,8	1030
<b>Sloučeniny se 6 cykly</b>	266,9	364,0

**Tabulka 23:** Označení vzorků se stejným poměrem příměsí získaných nízkoteplotní pyrolýzou z různých velkých ČOV

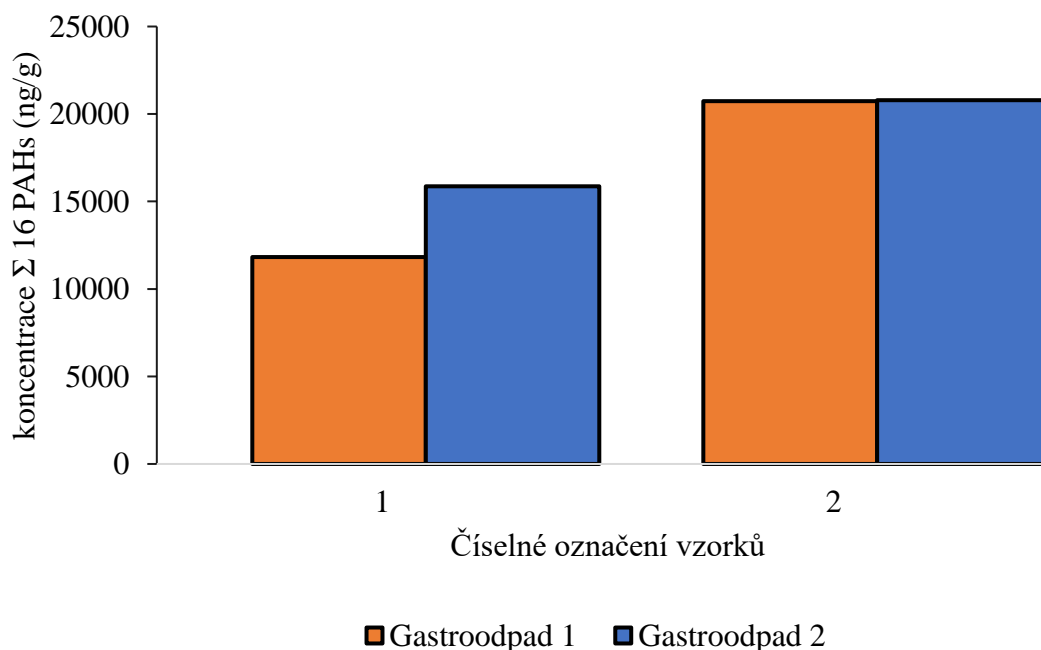
Označení vzorku	Označení z malé ČOV	Označení z velké ČOV
<b>1</b>	B18	B12
<b>2</b>	B19	B13
<b>3</b>	B20	B14
<b>4</b>	B22	B15
<b>5</b>	B21	B16
<b>6</b>	B23	B17



**Obrázek 16:** Sloupkový graf srovnávající sumu koncentrací 16 PAHs (podle EPA) u jednotlivých vzorků získaných z různých velkých ČOV za použití tepelné pyrolýzy

#### 4.7 Srovnání různých biouhlů z gastroodpadů

Stejně jako v případě biouhlu z odpadních kalů nebyl ani v případě biouhlu z gastroodpadu, který byl získán ze dvou českých měst zpozorován velký rozdíl v koncentracích PAHs. Všechny vzorky gastroodpadu byly podrobeny tepelné pyrolýze. V případě gastroodpadu však byly porovnávány pouze 4 vzorky. Další 2 vzorky (G3 a G4), které obsahovaly příměs dřevěných pilin (25 %) nebyly do výsledků zahrnuty, jelikož byla mezi měřeními velmi nízká reprodukovatelnost, zejména u těkavějších LPAHs. Sledované vzorky G1 a G6 (v *Obrázku 17* označení číslo 1) z různých měst příměsi neobsahovaly a jejich koncentrace sumy 16 PAHs sledovaných EPA se příliš nelišila. Vzorky G2 a G5 (v *Obrázku 17* označení číslo 2) z různých měst obsahovaly 20 % dřevěných pilin a 5 % zeolitu. Ani v těchto dvou srovnávaných vzorcích nebyly zpozorovány velké rozdíly v koncentraci sumy 16 PAHs sledovaných EPA. Minimální rozdíly v koncentraci PAHs různých vzorků by se daly stejně jako v případě biouhlu z odpadních kalů vysvětlit faktem, že většina PAHs vznikla až během procesu pyrolýzy, protože podmínky pyrolýzy byly pro všechny stanovované vzorky stejné. Toto tvrzení však nelze potvrdit bez analýzy vzorků před tím, než byly zpyrolyzovány. Ve vzorcích, které příměsi obsahovaly byla koncentrace 16 PAHs nepatrně vyšší než v případě čistého gastroodpadu, jak ukazuje *Obrázek 17*. Z velké části jsou tyto rozdíly způsobené množstvím naftalenu, který je ve všech vzorcích zastoupen v nejvyšší míře, avšak je také zatížen největší chybou.



**Obrázek 17:** Sloupcový graf srovnávající sumu koncentrací 16 PAHs (podle EPA) u jednotlivých vzorků získaných z gastroodpadu z různých měst

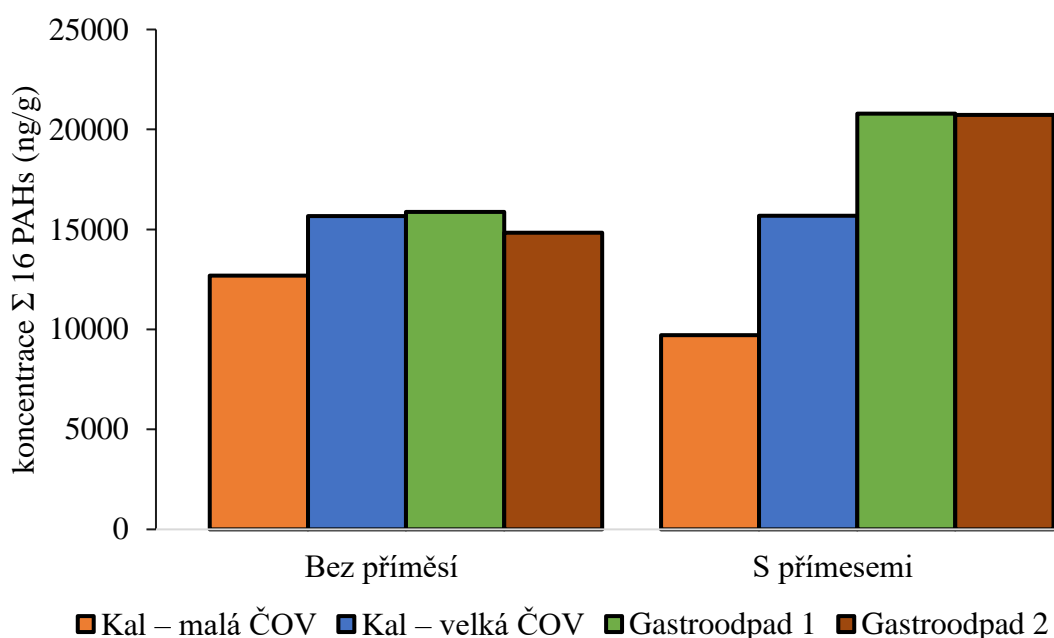
#### 4.8 Srovnání biouhlu při použití rozdílné biomasy

Vzorky odpadních kalů i gastroodpadu byly podrobeny tepelné pyrolýze probíhající za stejných podmínek. Jelikož vzorků biouhlu z gastroodpadu byl analyzován malý počet, nebylo zcela možné srovnat rozdíly v koncentraci sumy 16 PAHs sledovaných EPA. Ve vzorcích bez příměsí nebyl zpozorován téměř žádný rozdíl. Průměrně byla koncentrace nepatrně nižší

ve vzorcích biouhlu z kalů. Nicméně ve vzorcích s příměsí (20 % dřevěných pilin a 5 % zeolitu) byla výrazně vyšší koncentrace PAHs stanovena ve vzorcích gastroodpadu (viz *Obrázek 19*), což by odpovídalo předpokladu, že koncentrace polycyklických aromatických uhlovodíků záleží mj. také na použité biomase [35]. Aby však mohla být tato premisa potvrzena, bylo by třeba zanalyzovat a porovnat více vzorků biouhlu.

**Tabulka 24:** Označení vzorků biouhlu z gastroodpadu a odpadních kalů

Označení vzorku	
Bez příměsí	S příměsí
B18	B21
B12	B16
G6	G5
G1	G2



**Obrázek 18:** Srovnání průměrných hodnot sumy koncentrací 16 PAHs (podle EPA) ve vzorcích biouhlu z odpadních kalů a gastroodpadu

#### 4.9 Srovnání různých frakcí komerčních biouhlů

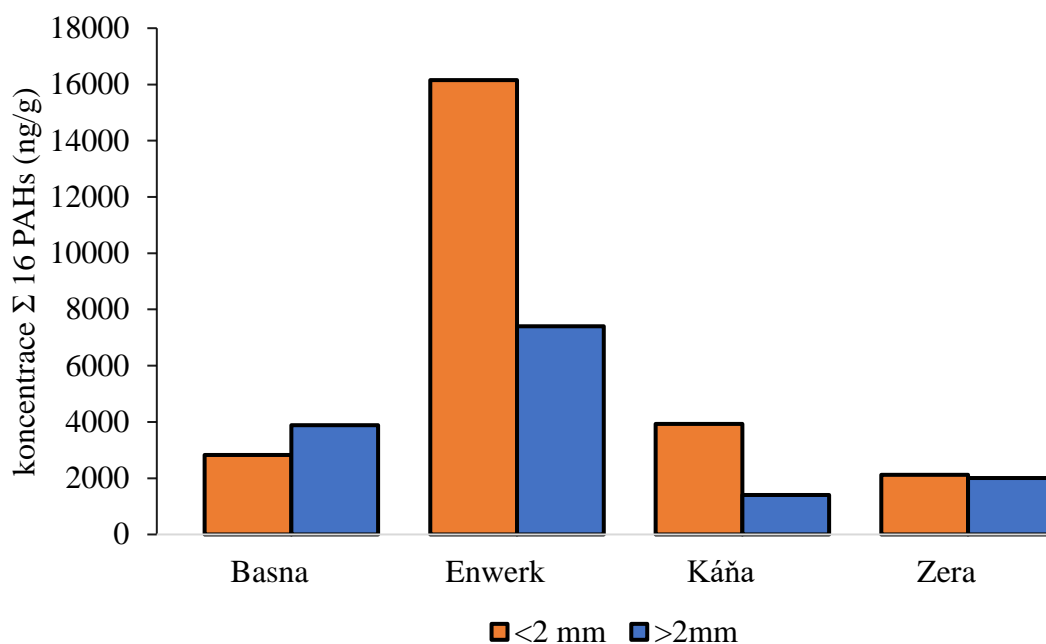
Vzorky komerčních biouhlů byly narozdíl od ostatních vzorků analyzovány pouze jednou, jelikož jich nebylo dodáno větší množství potřebné pro ověření reprodukovatelnosti. Nicméně ve většině vzorků byla stanovena nejvyšší koncentrace sumy 16 PAHs sledovaných EPA v nejmenší frakci biouhlu, je však nutné konstatovat, že 4 ze 6 vzorků byly rozděleny pouze na dvě frakce. U těchto 4 vzorků se pouze vzorek B\_Basna lišil ve výsledné sumě 16 PAHs (větší koncentrace zde byla stanovena ve větší frakci, oproti zbylým třem vzorkům), avšak téměř veškerý rozdíl byl způsoben vysokou koncentrací naftalenu, který je zatížen největší chybou. Všechny ostatní sledované PAHs byly přítomné v nízké koncentraci, a kromě naftalenu již jen acenaften a fluoren měly větší koncentraci ve větší frakci biouhlu než v menší. Tyto

rozdíly jsou patrné z *Tabulky 25* v řádku porovnávající sloučeniny s 3 cykly. Zbylých 13 PAHs sledovaných EPA měly nižší koncentraci (nebo nebyly v biouhlu nalezeny) ve větší frakci. U zbylých vzorků rozdělených na dvě frakce byla stanovena větší hodnota koncentrace sumy 16 PAHs. Rozdíly byly i u těchto vzorků způsobeny zejména naftalenem, který byl ve všech vzorcích v nejvyšší koncentraci, ačkoliv vzorek B\_Enwerk obsahoval relativně velké množství HPAHs, konkrétně fluoranthenu a pyrenu. Srovnávané frakce znázorňuje *Obrázek 19*. Přítomnost HPAHs by mohla být způsobeno vyšší teplotou pyrolýzy [20], kdy tyto látky začínají vznikat, nicméně není vyloučeno, že se tyto látky nacházely již v původní biomase [35], která byla pyrolýze podrobena. Vzorky B\_Basna, B\_Káňa a B\_Zera by na základě analýzy splňovaly EBC limity pro biouhly 1. třídy certifikace, B\_Enwerk splňuje limity pouze pro méně kvalitní biouhly.

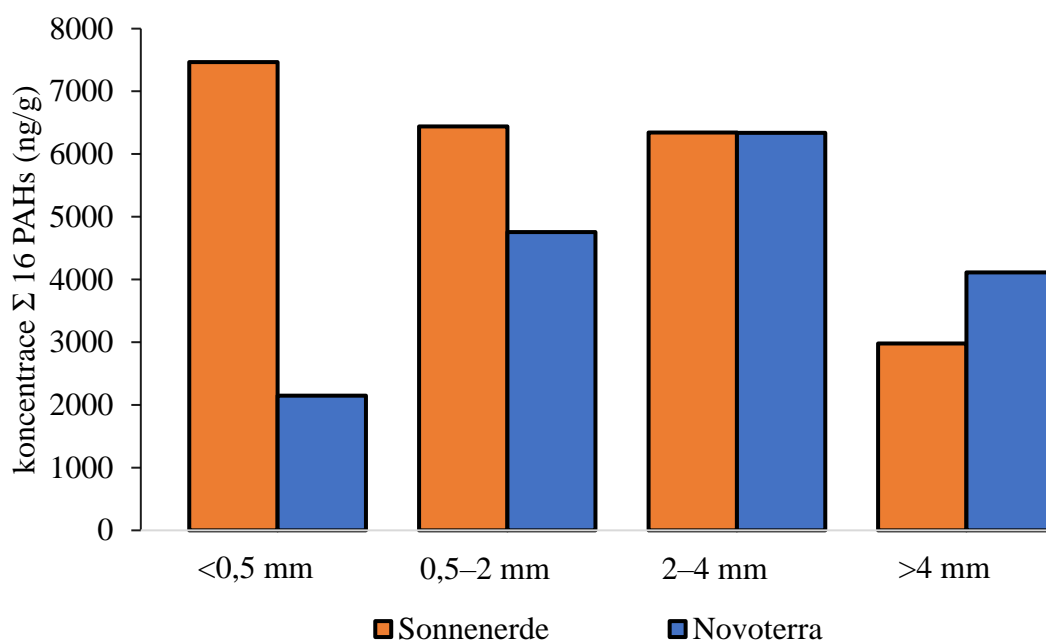
Stanovené hodnoty sumy PAHs sledovaných EPA v biouhlech rozdělených na 4 frakce mezi sebou nekorelovaly. Ve vzorcích Sonnenerde docházelo k poklesu koncentrace s rostoucí velikostí frakce, nicméně ve vzorcích Novoterra koncentrace rostla až do píku, který se nacházel ve frakci 2–4 mm a poté již opět klesala. Vzorky pocházely z jiné biomasy a za jiných podmínek pyrolýzy, což jsou parametry, které výrazně ovlivňují výsledný biouhel, proto i množství PAHs může být rozdílné v různých frakcích [35]. Ve studii Lia a kolektivu srovnávaly frakce biouhlu o jiných průměrech. Nicméně stejně jako v případě biouhlu Novoterra docházelo nejprve k postupnému zvyšování koncentrace a o dosáhnutí píku klesaly až na nejnižší hodnoty v největší frakci [72]. Nízké koncentrace v největší frakce byly nalezeny téměř ve všech analyzovaných komerčních biouhlech. Rozdíly byly i u těchto vzorků způsobeny zejména naftalenem, který byl ve všech vzorcích v nejvyšší koncentraci a je také zatížen největší chybou, nicméně i fenanthren byl přítomný ve vysokých koncentracích (až 1 µg/g). Srovnávané frakce znázorňuje *Obrázek 20*. Vzorky by splňovaly limity pouze pro méně kvalitní biouhly ve třech frakcích. U vzorku Sonnenerde v největší frakci, respektive u vzorku Novoterra v nejnižší frakci by byly splněny EBC limity také pro nejkvalitnější biouhly 1. třídy.

**Tabulka 25:** Srovnání výsledných hodnot dvou frakcí stejného biouhlu

<b>B_Basna</b>	<b>&lt;2 mm (ng/g)</b>	<b>&gt;2 mm (ng/g)</b>
<b>Suma 16 PAHs (EPA)</b>	2824	3887
<b>Suma substituovaných naftalenů</b>	14,20·10 <sup>3</sup>	5853
<b>N-sloučeniny</b>	714,5	4182
<b>S-sloučeniny</b>	1324	2182
<b>Sloučeniny s 2 cykly</b>	22,27·10 <sup>3</sup>	17,11·10 <sup>3</sup>
<b>Sloučeniny s 3 cykly</b>	917,3	1124
<b>Sloučeniny se 4 cykly</b>	471,4	182,4
<b>Sloučeniny s 5 cykly</b>	219,5	126,8
<b>Sloučeniny se 6 cykly</b>	26,51	14,97



**Obrázek 19:** Srovnání hodnot sumy koncentrací 16 PAHs (podle EPA) ve vzorcích biouhlu rozděleným na 2 frakce



**Obrázek 20:** Srovnání hodnot sumy koncentrací 16 PAHs (podle EPA) ve vzorcích biouhlu rozděleným na 4 frakce

#### 4.10 Shrnutí kvantitativní analýzy

Stanovení koncentrace, zejména LPAHs, a z nich především látek sledovaných podle vnitřního standardu (naftalenu-d8), bylo zatíženo chybou (viz 4.3). Porovnávány byly však pouze sumy 16 PAHs sledovaných EPA a v těchto sledovaných látkách je pouze jedna látka (naftalen), která je na vnitřní standard (naftalen-d8) přepočítávána. Bohužel právě naftalen je ve všech



analyzovaných vzorcích ze všech 16 PAHs zastoupený v nejvyšší míře. Pro optimalizace metody by bylo vhodné použít pro extrakci jiné rozpouštědlo, protože během vysušování použitého rozpouštědla toluenu bylo ztraceno velké množství těkavých LPAHs. Nicméně toluen prokázal oproti jiným rozpouštědlům větší míru výtěžnosti u ostatních vnitřních standardů [56], proto je i přes jeho nedostatky stále nejvhodnějším rozpouštědlem při extrakci PAHs. Snížení chybovosti by se dalo také předejít optimalizací metody, například při použití online pyrolýzy, kdy by byl vzorek analyzován bezprostředně po zpyrolyzování biomasy [73].

Původně měly být v této práci srovnávány také vzorky biouhlu před a po vložení do půdy. Vzhledem ke globální situaci s nemocí COVID-19 nebyly vzorky po aplikaci v půdě během zpracování diplomové práce dodány a analyzovány. Pro další směr výzkumu v oblasti využití biouhlu v půdě je však nezbytné tyto experimenty provést. Sledování by měl být ideálně dlouhodobé v řádu několika let.

Vzorky biouhlu z různými poměry příměsí nebyly ve výsledcích porovnávány, protože nebyla nalezena žádná korelace mezi koncentrací PAHs v biouhlech a množstvím příměsí. Tyto výsledky jsou však obsaženy spolu se všemi ostatními v příloze v *Tabulka 30* **Tabulka 39**. Všechny analyzované biouhly dodané výzkumným centrem AdMaS splňovaly limity EBC pro méně kvalitní biouhly, vzorek (B9) splňoval limity i pro nejkvalitnější biouhly první třídy. Sumy koncentrací 16 PAHs sledovaných EPA všech analyzovaných vzorků jsou zobrazeny v *Tabulka 26*.

**Tabulka 26:** Sumy koncentrací 16 PAHs sledovaných EPA všech analyzovaných vzorků

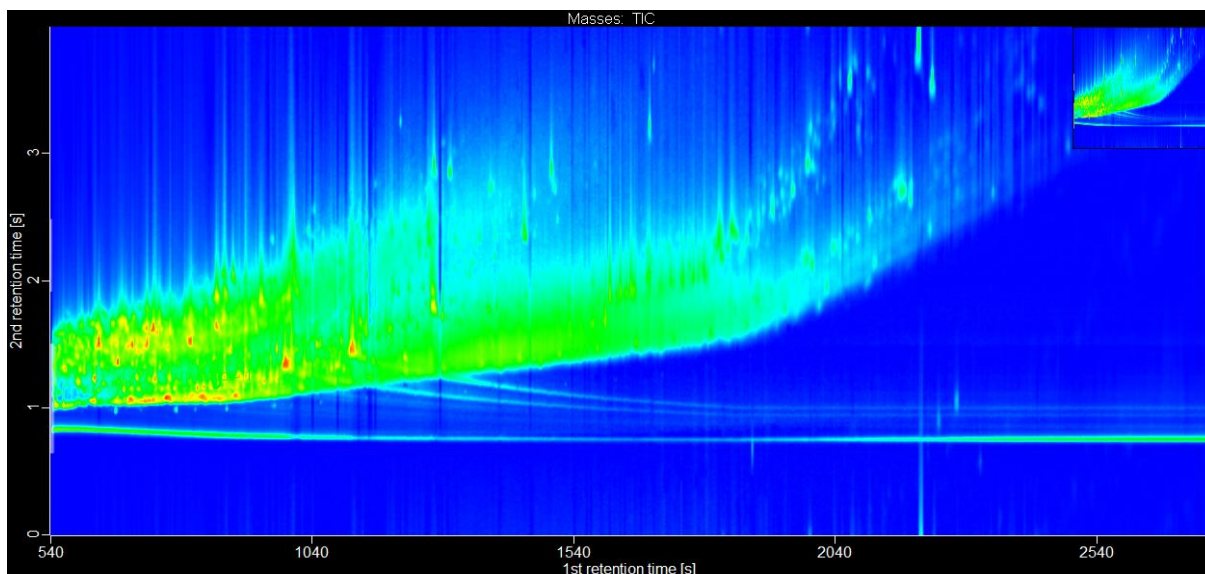
Označení vzorku	$\Sigma$ PAHs (podle EPA) (ng/g)
B1	6147
B2	5555
B3	6823
B4	5661
B5	6863
B6	6466
B7	4642
B8	6847
B9	2786
B10	5520
B11	5218
B12	$15,67 \cdot 10^3$
B13	9072
B14	6086
B15	9270
B16	$15,69 \cdot 10^3$
B17	9631
B18	$12,69 \cdot 10^3$
B19	$14,98 \cdot 10^3$
B20	$10,49 \cdot 10^3$
B21	9711
B22	$12,27 \cdot 10^3$
B23	$11,05 \cdot 10^3$
G1	$14,84 \cdot 10^3$
G2	$20,73 \cdot 10^3$
G3	$21,57 \cdot 10^3$
G4	$13,46 \cdot 10^3$
G5	$20,80 \cdot 10^3$
G6	$15,87 \cdot 10^3$
Basna <2 mm	2823
Basna >2 mm	3887
EnWerk <2 mm	$16,15 \cdot 10^3$
EnWerk >2 mm	7405
Káňa <2 mm	3929
Káňa >2 mm	1407
Zera <2 mm	2116
Zera >2 mm	2001
Sonnenerde <0,5 mm	7466
Sonnenerde 0,5–2 mm	6439
Sonnenerde 2–4 mm	6341
Sonnenerde >4 mm	2981
Novoterra <0,5 mm	2150
Novoterra 0,5–2 mm	4755
Novoterra 2–4 mm	6340
Novoterra >4 mm	4114

#### 4.11 Využití dvoudimenzionální plynové chromatografie pro analýzu extraktu biouhlu

Pro dvoudimenzionální analýzu vzorků biouhlu byl použit plynový chromatograf Pegasus IVD. Analyzovány byly celkem tři vzorky, jeden vzorek biouhlu z gastroodpadu (G2), jeden z odpadního kalu (B2) a jeden komerční vzorek (B\_Káňa). Nalezených látek bylo obrovské množství, proto byly nejvýznamnější zastoupené typy sloučenin rozřazeny pro zjednodušení do skupin. Ve všech třech vzorcích se nalézaly alespoň v malém zastoupení téměř všechny sledované skupiny. Názvy sloučenin jsou ponechány v angličtině tak, jak je zobrazila knihovna spekter NIST. *Obrázek 21* zachycuje chromatogram 2D analýzy u vzorku biouhlu z odpadního kalu.

Polychlorované bifenylly (např. 1,1'-Biphenyl, 2,3,6-trichloro-) byly jediné sledované sloučeniny, které se nenacházely ve všech sledovaných vzorcích. Nacházely se ve vzorku biouhlu z gastroodpadu i vzorku biouhlu z odpadního kalu, nicméně komerční vzorek tyto sloučeniny neobsahoval. Ve všech vzorcích byly samozřejmě detekovány aromatické a polycyklické aromatické uhlovodíky (např. Toluene nebo Pyrene). PAHs byly stanovovány v předchozím experimentu. Všechny tři vzorky obsahovaly velké množství karboxylových kyselin, popř. esterů karboxylových kyselin (např. Oleic Acid nebo Dodecanoic acid, methyl ester). Dále množství substituovaných naftalenů (např. Naphthalene, 2,6-dimethyl-), substituovaných benzenů (např. Benzene, heptyl-), menší množství substituovaných fenolů (např. Phenol, 2,6-dimethoxy-) a substituovaných fenantrenů (např. Phenanthrene, 1-methyl-) a také substituovaných indolů (např. 1H-Indole, 2-phenyl-) a substituovaných pyrenů (např. Pyrene, 1-methyl-) Z dalších sledovaných látek byly identifikovány také dusíkaté látky a to amidy (např. Hexanamide), aminy (např. 1-Naphthalenamine, N-phenyl-) a nitrily (např. Hexadecanenitrile), několik málo zástupců sloučenin obsahující atom síry (např. Benzenesulfonamide, N-butyl-) a také látek obsahující ketonovou skupinu (2-Pentadecanone).

Tato analýza prokázala obrovské množství různých organických látek v biouhlech. Ze sledovaných látek podle EBC byla prokázána přítomnost mimo PAHs také polychlorovaných bifenylů, což jsou toxické látky, a aby vyhovovaly limitům tak jich musí být přítomno méně než 0,2 mg/kg. Pro prokázání bezpečnosti biouhlu z hlediska koncentrace PCBs by tedy musela být ještě provedena kvantitativní analýza v případě vzorků biouhlu z gastroodpadu a odpadního kalu, v případě komerčního biouhlu však nikoliv, jelikož tento vzorek PCBs neobsahoval. Seznam všech vybraných skupin a jejich zástupců pro vzorek biouhlu z gastroodpadu (G2) je uveden v příloze v *Tabulka 40*.



*Obrázek 21: Dvoudimenzionální chromatogram TIC vzorku biouhlu z odpadního kalu*

#### 4.12 Výsledky analýzy po termochemolýze

Po každém termochemolytickém kroku byla provedena kvalitativní analýza na GC-MS. Analýze byl podroben jeden vzorek biouhlu z gastroodpadu (G4), jeden vzorek biouhlu z odpadního kalu (B2) a jeden komerční biouhel (B\_Káňa). Nalezených látek bylo obrovské množství, proto byly rozřazeny pro zjednodušení do skupin. Názvy sloučenin jsou ponechány v angličtině tak, jak je zobrazila knihovna spekter.

V prvním kroku bylo přidáváno derivatizační činidlo hexamethyldisilazan, které silylovalo různé sloučeniny, které byly poté detekovány na GC-MS. Ve vzorku biouhlu z gastroodpadu byl nalezen například trimethylsilyl ester kyseliny stearové, ve vzorku biouhlu z odpadního kalu byly nalezeny další trimethylsilyl estery organických kyselin, např. kyseliny benzoové. Byl zde však nalezen také tris(trimethylsilyl) levoglukosanu čili cukerný derivát a došlo také k silylaci různých fenolových derivátů. Komerční vzorek přítomnost těchto látek neprokázal. Díky tomuto kroku byla prokázána přítomnost sacharidu (anhydridu) levoglukosanu ve vzorku. Tato sloučenina nebyla identifikována ve druhém kroku termochemolýzy ani v kroku bez derivatizačních činidel. Ve studii [52] bylo toto činidlo použito právě k identifikaci termolabilních sloučenin, jakými jsou cukry. V této práci však byla analyzována půda, proto i množství nalezených sacharidů bylo podstatně vyšší.

Použití TMAH ve druhém kroku termochemolýzy se neukázalo jako příliš užitečné. Běžně se tohle činidlo využívá při analýze půdy. Tohle činidlo dokáže narušit jednotky s relativně velkou chemickou nebo tepelnou stabilitou, například monomery z biopolymerů, jakými mohou být lignin, kutin nebo suberin. Tyto látky se však již v pyrolyzované biomase nevyskytovaly. Tohle činidlo má za následek výrazné snížení dekarboxylace, což se potvrdilo v případě analýzy vzorku B\_Káňa. V tomto vzorku bylo až při použití druhého kroku, tedy po přidavku TMAH přítomnost derivátů kyseliny benzoové, které byly detekovány jako jejich estery (např. Benzoic acid, 2-methyl-, methyl ester). Derivatizace TMAH byla tedy úspěšná, nepřinesla však příliš nových informací o chemické složení biouhlu.

Zbylé skupiny látek pak byly nalezeny téměř ve všech vzorcích biouhlu. Různé karboxylové kyseliny nebo jejich estery (např. Butanoic acid, Decanoic acid, methyl ester), kyslíkaté heterocykly (např. Butyrolactone). Celá řada amidů (např. Acetamide, N-methyl-), aminů (např. 1-Propanamine, N,N-dipropyl-), ale také několik zástupců imidů (např. Succinimide nebo Glutarimide), ty však byly nalezeny pouze ve vzorku B\_Káňa, avšak ve všech krocích termochemolýzy. Ve všech vzorcích byl nalezen nespočet alkanů a jejich derivátů (např. Tetradecane a Dodecane, 2-methyl-). Dále substituované fenoly (např. Phenol, 2,3-dimethyl-), substituovaných benzenů (např. Benzene, hexyl-) a substituovaných naftalenů (např. Naphthalene, 1-methyl-). V komerčním biouhlu B\_Káňa jich však bylo minimum nebo se zde vůbec nevyskytovaly. Z dalších skupin byly rovněž ve všech biouhlech identifikovány nitrily (např. Benzonitrile). Polychlorovaný bifenyl byl nalezen pouze jeden, a to v komerčním vzorku B\_Káňa (1,1'-Biphenyl, 2,3',5-trichloro-) a bifenyl byl nalezen také pouze v jednom vzorku gastroodpadu (1,1'-Biphenyl, 4-methyl-). Samozřejmě byly ve všech vzorcích nalezeny aromatické a polycyklické aromatické uhlovodíky (např. Toluene nebo Naphthalene), které byly dříve stanovovány na GC-MS (Bruker).

Přestože byly dvoukroková termochemolýza pomocí činidel HMDS a TMAH úspěšně provedena, nabídla tato analýza relativně málo nových poznatků oproti klasické analýze. Tato metoda byla vyvinuta pro analýzu půd, avšak biouhel, jakožto produkt zpyrolyzované biomasy již neobsahoval látky v půdě zastoupené, pro které je chemická derivatizace pomocí těchto dvou činidel vhodná (např. monomery ligninu, sacharidy). Nicméně v komerčním biouhlu byla prokázána přítomnost látky levoglukosanu nebo furfuralu, který vzniká pyrolýzou polysacharidů (celulóza) [74]. Tyto látky nebyly při dvoudimenzionální analýze nalezeny. Seznam všech vybraných skupin a jejich zástupců pro komerční vzorek (B\_Káňa) po druhém kroku termochemolýzy je uveden v příloze v *Tabulka 44*.

## 5 ZÁVĚR

Cílem této závěrečné práce bylo provedení kvalitativní a kvantitativní analýzy ve vzorcích biouhlu. V teoretické části byla zpracována literární rešerše týkající se charakteristiky vybraných organických látek, procesem pyrolýzy a termochemolýzy, vlastnostmi a využitím biouhlu včetně jeho aplikace v půdě a vhodnými analytickými metodami využívaných při jeho analýze.

V rámci kvantitativní analýzy bylo zhodnoceno velké množství vzorků biouhlu pocházejících z různých druhů biomasy. Byly stanovovány koncentrace 38 PAHs se zaměřením na 16 PAHs sledovaných EPA metodou vnitřního standardu. Byly porovnány rozdíly v koncentraci sumy 16 PAHs mezi tepelnou a mikrovlnnou pyrolýzou, mezi biouhly vzniklých z různých druhů biomasy (odpadní kal, gastroodpad) a také při analýze různě velkých frakcí komerčních biouhlů. Rovněž byly srovnány rozdíly v koncentraci 16 PAHs ve vzorcích biouhlu z odpadního kalu získaných ze dvou různě velkých čistíren. Analýza biouhlů aplikovaných v půdě však nebyla provedena, protože tyto vzorky nebyly nakonec z důvodů složité pandemické situace na fakultu dodány. Všechny biouhly byly porovnány s EBC limity.

V rámci kvalitativní analýzy bylo detekováno velké množství dalších organických látek přítomných v biouhlu. Identifikované látky byly pro snadnější orientaci rozřazeny do kategorií. Analyzovány byly také vzorky, které byly podrobeny procesu termochemolýzy. V tomto experimentu bylo identifikováno velké množství organických látek přítomných v biouhlu, metoda však v porovnání s provedenou dvoudimenzionální analýzou nenabídla příliš mnoho nových poznatků.

Stanovení koncentrace polycyklických aromatických uhlovodíků bylo metodou GC-MS úspěšně provedeno, avšak kvůli velké těkavosti LPAHs docházelo k jejich poměrně významné ztrátě při manipulaci s extraktem. Pro tyto těkavé sloučeniny by bylo vhodnější využití přímé metody analýzy bez extrakčního kroku (např. pomocí on-line pyrolýzy nebo on-line termochemolýzy). Před vlastní aplikací biouhlu (z kalů nebo gastroodpadu) do půdy je vhodné ověřit chování biouhlu v půdě v dlouhodobých experimentech.

## 6 ZDROJE

- [1] SCHANES, Karin, Karin DOBERNIG a Burcu GÖZET. Food waste matters - A systematic review of household food waste practices and their policy implications. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2018, **182**, 978-991 [cit. 2021-5-5]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2018.02.030
- [2] SAQIB, Najam Ul, Hari Bhakta SHARMA, Saeid BAROUTIAN, Brajesh DUBEY a Ajit K. SARMAH. Valorisation of food waste via hydrothermal carbonisation and techno-economic feasibility assessment. *Science of The Total Environment* [online]. 2019, **690**, 261-276 [cit. 2021-5-5]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2019.06.484
- [3] MIROSLAV, Kos. Aktuální názory na využívání kalů. *Průmyslová ekologie* [online]. Praha: Průmyslová ekologie, 2019 [cit. 2021-5-5]. Dostupné z: <https://www.komunalniekologie.cz/info/aktualni-nazory-na-vyuzivani-kalu>
- [4] SOVAK *Časopis oboru vodovodů a kanalizací* [online]. 25. 2016 [cit. 2021-5-5]. ISSN 1210–3039. Dostupné z: <https://www.sovak.cz/sites/default/files/JDTrE3fNEmLfgeZXi/Sovak011672.pdf>
- [5] MARTIN-RIOS, Carlos, Christine DEMEN-MEIER, Stefan GÖSSLING a Clémence CORNUZ. Food waste management innovations in the foodservice industry. *Waste Management* [online]. 2018, **79**, 196-206 [cit. 2021-5-19]. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2018.07.033
- [6] SALEMDEEB, Ramy, Erasmus K.H.J. ZU ERMGASSEN, Mi Hyung KIM, Andrew BALMFORD a Abir AL-TABBAA. Environmental and health impacts of using food waste as animal feed: a comparative analysis of food waste management options. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2017, **140**, 871-880 [cit. 2021-5-19]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2016.05.049
- [7] SCHMIDT, Hans-Peter. *Ithakajournal: 55 Uses of biochar* [online]. Delinat-Institute for Ecology and Climate-farming, CH-1974 Arba, 2012 [cit. 2021-4-29]. ISSN 1663-0521. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/257939693\\_55\\_Uses\\_of\\_Biochar](https://www.researchgate.net/publication/257939693_55_Uses_of_Biochar)
- [8] NDOUN, Marlene C., Herschel A. ELLIOTT, Heather E. PREISENDANZ, Clinton F. WILLIAMS, Allan KNOPF a John E. WATSON. Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions using biochar derived from cotton gin waste and guayule bagasse. *Biochar* [online]. 2021, **3**(1), 89-104 [cit. 2021-5-2]. ISSN 2524-7972. Dostupné z: doi:10.1007/s42773-020-00070-2
- [9] SCHMIDT, Hans Peter, Thomas BUCHELI, Claudia KAMMANN, Bruno GLASER, Samuel ABIVEN, Jens LEIFELD a Nikolas HAGEMANN. Guidelines for a Sustainable Production of Biochar. *EBC - European Biochar Certification* [online]. Arbaz: Ithaka Institute, 2020 [cit. 2021-01-15]. Dostupné z: <https://www.european-biochar.org/>
- [10] MEADOR, J.P. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Encyclopedia of Ecology* [online]. Seattle: Elsevier, 2008, 2008, s. 2881-2891 [cit. 2021-01-14]. ISBN 9780080454054. Dostupné z: doi:10.1016/B978-008045405-4.00413-4
- [11] BRAZKOVA, Mariya a Albert Ivanov KRASTANOV. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, effects and biodegradation. In: *Volume 52 of International Scientific Conference of University of Ruse* [online]. Razgrad: Brazkova, 2015, s. 52-56 [cit. 2021-01-14]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/283316254\\_Polycyclic\\_aromatic\\_hydrocarbons\\_Sources\\_effects\\_and\\_biodegradation](https://www.researchgate.net/publication/283316254_Polycyclic_aromatic_hydrocarbons_Sources_effects_and_biodegradation)

- [12] TOMANIOVÁ, Monika, Vladimír KOCOUREK a Jana HAJŠLOVÁ. *Chemické listy* [online]. 5. Praha, 1997 [cit. 2021-01-14]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997\\_05\\_357-366.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_05_357-366.pdf)
- [13] SKÁCEL, F. a V. TEKÁČ. Polycyklické aromatické uhlovodíky. *Integrovaný registr znečišťování* [online]. Praha: VŠCHT, 2007 [cit. 2021-01-14]. Dostupné z: [https://www.prtr.cz/dokumenty/irz/metody\\_mereni/ovzdusi/polycyklicke\\_aromaticke\\_uhlovodiky.pdf](https://www.prtr.cz/dokumenty/irz/metody_mereni/ovzdusi/polycyklicke_aromaticke_uhlovodiky.pdf)
- [14] HAVEL, Milan a Petr VÁLEK. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs). *Arnika* [online]. Praha: Arnika, c2014 [cit. 2021-01-14]. Dostupné z: <https://arnika.org/polycyklicke-aromaticke-uhlovodiky-pahs>
- [15] INOMATA, Yayoi, Mizuo KAJINO, Keiichi SATO, et al. Emission and Atmospheric Transport of Particulate PAHs in Northeast Asia. *Environmental Science & Technology* [online]. 2012, **46**(9), 4941-4949 [cit. 2021-01-15]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es300391w
- [16] KUŚMIERZ, Marcin a Patryk OLESZCZUK. Biochar production increases the polycyclic aromatic hydrocarbon content in surrounding soils and potential cancer risk. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2014, **21**(5), 3646-3652 [cit. 2021-01-14]. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-013-2334-1
- [17] BROWN, Roberta A., Andrew K. KERCHER, Thanh H. NGUYEN, Dennis C. NAGLE a William P. BALL. Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. *Organic Geochemistry* [online]. 2006, **37**(3), 321-333 [cit. 2021-01-14]. ISSN 01466380. Dostupné z: doi:10.1016/j.orggeochem.2005.10.008
- [18] MCGRATH, Thomas E., Jan B. WOOTEN, W. GEOFFREY CHAN a Mohammad R. HAJALIGOL. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from tobacco: The link between low temperature residual solid (char) and PAH formation. *Food and Chemical Toxicology* [online]. 2007, **45**(6), 1039-1050 [cit. 2021-01-14]. ISSN 02786915. Dostupné z: doi:10.1016/j.fct.2006.12.010
- [19] SIMONEIT, Bernd R.T. a John C. FETZER. High molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in hydrothermal petroleum from the Gulf of California and Northeast Pacific Ocean. *Organic Geochemistry* [online]. 1996, **24**(10-11), 1065-1077 [cit. 2021-01-14]. ISSN 01466380. Dostupné z: doi:10.1016/S0146-6380(96)00081-2
- [20] SULLIVAN, Richard F., Mieczysław M. BODUSZYNSKI a John C. FETZER. Molecular transformations in hydrotreating and hydrocracking. *Energy & Fuels* [online]. 1989, **3**(5), 603-612 [cit. 2021-01-14]. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/ef00017a013
- [21] POHOŘELÝ, Michael, Anežka SEDMIHRADSKÁ a Lukáš TRAKAL. *Waste Forum* [online]. 2019. 2019 [cit. 2021-01-15]. ISSN 1804-0195. Dostupné z: [http://www.wasteforum.cz/cisla/WF\\_3\\_2019.pdf](http://www.wasteforum.cz/cisla/WF_3_2019.pdf)
- [22] An Assessment of Occupational Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the UK. *The Annals of Occupational Hygiene* [online]. 2006, **50**(4), 395-403 [cit. 2021-01-15]. ISSN 1475-3162. Dostupné z: doi:10.1093/annhyg/mel010
- [23] DIGGS, Deacqunita L., Ashley C. HUDERSON, Kelly L. HARRIS, Jeremy N. MYERS, Leah D. BANKS, Perumalla V. REKHADEVI, Mohammad S. NIAZ a Aramandla RAMESH. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Digestive Tract Cancers: A Perspective. *Journal of Environmental Science and Health, Part C* [online]. 2011, **29**(4), 324-357 [cit. 2021-01-15]. ISSN 1059-0501. Dostupné z: doi:10.1080/10590501.2011.629974



- [24] OLSSON, A. C., J. FEVOTTE, T. FLETCHER, et al. Occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk: a multicenter study in Europe. *Occupational and Environmental Medicine* [online]. 2010, **67**(2), 98-103 [cit. 2021-01-15]. ISSN 1351-0711. Dostupné z: doi:10.1136/oem.2009.046680
- [25] ABDEL-SHAIFY, Hussein I. a Mona S.M. MANSOUR. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum* [online]. 2016, **25**(1), 107-123 [cit. 2021-01-15]. ISSN 11100621. Dostupné z: doi:10.1016/j.ejpe.2015.03.011 AKYÜZ, Mehmet a Hasan ÇABUK. Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of The Total Environment* [online]. 2010, **408**(22), 5550-5558 [cit. 2021-01-14]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2010.07.063
- [26] Polychlorované bifenyly. *Informační centrum bezpečnosti potravin* [online]. Praha: Ministerstvo zemědělství, c2018 [cit. 2021-01-15]. Dostupné z: <https://www.bezpecnostpotravin.cz/az/termin/76517.aspx>
- [27] DAI, Qizhou, Xia MIN a Mili WENG. A review of polychlorinated biphenyls (PCBs) pollution in indoor air environment. *Journal of the Air & Waste Management Association* [online]. 2016, **66**(10), 941-950 [cit. 2021-01-15]. ISSN 1096-2247. Dostupné z: doi:10.1080/10962247.2016.1184193
- [28] PETRLÍK, Jindřich a Petr VÁLEK. Polychlorované bifenyly (PCB). *Arnika* [online]. Praha: Arnika, c2014 [cit. 2021-01-15]. Dostupné z: <https://arnika.org/polychlorovane-bifenyly-pcb>
- [29] DE BOER, J. POLYCHLORINATED BIPHENYLS. *Encyclopedia of Analytical Science* [online]. Netherlands: Elsevier, 2005, 2005, s. 214-225 [cit. 2021-01-15]. ISBN 9780123693976. Dostupné z: doi:10.1016/B0-12-369397-7/00472-6
- [30] KIMBROUGH, Renate D. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Human Health: An Update. *Critical Reviews in Toxicology* [online]. 2008, **25**(2), 133-163 [cit. 2021-01-15]. ISSN 1040-8444. Dostupné z: doi:10.3109/10408449509021611
- [31] Polychlorinated Biphenyls (PCBs). *U.S. Environmental Protection Agency* [online]. Washington, D.C.: U.S. EPA, 2020 [cit. 2021-02-24]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/pcbs/learn-about-polychlorinated-biphenyls-pcbs>
- [32] STOHS, S.J. Polychlorinated Biphenyls (PCBs). *Encyclopedia of Toxicology* [online]. Omaha: Elsevier, 2014, 2014, s. 1035-1037 [cit. 2021-02-25]. ISBN 9780123864550. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-386454-3.00347-X
- [33] THOMAS, G.O. Polychlorinated Biphenyls. *Encyclopedia of Ecology* [online]. Elsevier, 2008, 2008, s. 2872-2881 [cit. 2021-02-24]. ISBN 9780080454054. Dostupné z: doi:10.1016/B978-008045405-4.00416-X
- [34] NOVOTNY, Etelvino Henrique, Claudia Maria Branco de Freitas MAIA, Márcia Thaís de Melo CARVALHO a Beáta Emöke MADARI. BIOCHAR: PYROGENIC CARBON FOR AGRICULTURAL USE - A CRITICAL REVIEW. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* [online]. 2015, **39**(2), 321-344 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1590/01000683rbc20140818. ISSN 0100-0683. Dostupné z: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-06832015000200321&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832015000200321&lng=en&tlng=en)
- [35] DHYANI, Vaibhav a Thallada BHASKAR. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy* [online]. 2018, **129**, 695-716 [cit. 2021-4-24]. ISSN 09601481. Dostupné z: doi:10.1016/j.renene.2017.04.035

- [36] ELKHALIFA, Samar, Tareq AL-ANSARI, Hamish R. MACKEY a Gordon MCKAY. Food waste to biochars through pyrolysis: A review. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2019, **144**, 310-320 [cit. 2021-4-24]. ISSN 09213449. Dostupné z: doi:10.1016/j.resconrec.2019.01.024
- [37] ETHAIB, Saleem, Rozita OMAR, Siti Mazlina Mustapa KAMAL, Dayang Radiah AWANG BIAK a Salah L. ZUBAIDI. Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass Waste: A Mini Review. *Processes* [online]. 2020, **8**(9) [cit. 2021-4-27]. ISSN 2227-9717. Dostupné z: doi:10.3390/pr8091190
- [38] LI, Jing, Jianjun DAI, Guangqing LIU, Hedong ZHANG, Zuopeng GAO, Jie FU, Yanfeng HE a Yan HUANG. Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2016, **94**, 228-244 [cit. 2021-4-27]. ISSN 09619534. Dostupné z: doi:10.1016/j.biombioe.2016.09.010
- [39] LO, Shang-Lien, Yu-Fong HUANG, Pei-Te CHIUEH a Wen-Hui KUAN. Microwave Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Energy Procedia* [online]. 2017, **105**, 41-46 [cit. 2021-4-27]. ISSN 18766102. Dostupné z: doi:10.1016/j.egypro.2017.03.277
- [40] BŘENDOVÁ, Kateřina, Pavel TLUSTOŠ, Jiřina SZÁKOVÁ a Jan HABART. BIOCHAR PROPERTIES FROM DIFFERENT MATERIALS OF PLANT ORIGIN [online]. 2012, 1(12) [cit. 2020-05-10]. ISSN 2063-5346.
- [41] URBÁNKOVÁ, Olga. Role uhlíku v půdě a biouhel jako možnost hospodaření v zemědělství. *Asociace soukromého zemědělství ČR* [online]. Praha: Asociace soukromého zemědělství ČR, c1998-2020 [cit. 2020-05-10]. Dostupné z: <https://www.asz.cz/cs/odborne-clanky-a-analyzy/role-uhliku-v-pude-a-biouhel-jako-moznost-hospodareni-v-zemedelstvi.html>
- [42] HARTMAN, Miloslav, Karel SVOBODA, Václav VESELÝ, Otakar TRNKA a Josef CHOUR. *Tepelné zpracování čistírenských kalů* [online]. 97. Praha: Chemické listy, 2003 [cit. 2021-4-29]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2003\\_10\\_01.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2003_10_01.pdf)
- [43] AGRAFIOTI, Evita, George BOURAS, Dimitrios KALDERIS a Evan DIAMADOPOULOS. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2013, **101**, 72-78 [cit. 2021-4-29]. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2013.02.010
- [44] *Schéma předpřípravy ČK pro proces mikrovlnné torefakce, směry využití ČK* [online]. Čkyně: Vodní hospodářství, c2021 [cit. 2021-5-16]. Dostupné z: [https://www.vodnihospodarstvi.cz/ArchivPDF/vh2019/vh\\_12-2019.pdf](https://www.vodnihospodarstvi.cz/ArchivPDF/vh2019/vh_12-2019.pdf)
- [45] LEE, Chang-Gu, Seung-Hee HONG, Seong-Gu HONG, Jae-Woo CHOI a Seong-Jik PARK. Production of Biochar from Food Waste and its Application for Phenol Removal from Aqueous Solution. *Water, Air, & Soil Pollution* [online]. 2019, **230**(3) [cit. 2021-4-24]. ISSN 0049-6979. Dostupné z: doi:10.1007/s11270-019-4125-x
- [46] JUNG, Chanil, Linkel K. BOATENG, Joseph R.V. FLORA, Jeill OH, Marcus C. BRASWELL, Ahjeong SON a Yeomin YOON. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: Experimental and molecular modeling study. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2015, **264**, 1-9 [cit. 2021-5-2]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2014.11.076
- [47] WANG, Jian, Emmanuel Stephen ODINGA, Wei ZHANG, Xian ZHOU, Bing YANG, Michael Gatheru WAIGI a Yanzheng GAO. Polyaromatic hydrocarbons in biochars and human health risks of food crops grown in biochar-amended soils: A synthesis study. *Environment International* [online]. 2019, **130** [cit. 2021-5-25]. ISSN 01604120. Dostupné z: doi:10.1016/j.envint.2019.06.009

- [48] ROMBOLÀ, Alessandro G., Will MEREDITH, Colin E. SNAPE, Silvia BARONTI, Lorenzo GENESIO, Francesco Primo VACCARI, Franco MIGLIETTA a Daniele FABBRI. Fate of Soil Organic Carbon and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Vineyard Soil Treated with Biochar. *Environmental Science & Technology* [online]. 2015, **49**(18), 11037-11044 [cit. 2021-5-25]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.5b02562
- [49] SHADKAMI, Farzad a Robert HELLEUR. Recent applications in analytical thermochemolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2010, **89**(1), 2-16 [cit. 2021-5-8]. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2010.05.007
- [50] HE, Yuanyuan, Arnaud BUCH, Cyril SZOPA, et al. The search for organic compounds with TMAH thermochemolysis: From Earth analyses to space exploration experiments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2020, **127** [cit. 2021-5-8]. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2020.115896
- [51] CHEFETZ, Benny, Yona CHEN, C. Edward CLAPP a Patrick G. HATCHER. Characterization of Organic Matter in Soils by Thermochemolysis Using Tetramethylammonium Hydroxide (TMAH). *Soil Science Society of America Journal* [online]. 2000, **64**(2), 583-589 [cit. 2021-5-10]. ISSN 03615995. Dostupné z: doi:10.2136/sssaj2000.642583x
- [52] ESTOURNEL-PELARDY, Céline, Amelène EL-MUFLEH AL HUSSEINI, Leoš DOSKOČIL a Laurent GRASSET. A two-step thermochemolysis for soil organic matter analysis. Application to lipid-free organic fraction and humic substances from an ombrotrophic peatland. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2013, **104**, 103-110 [cit. 2021-5-10]. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2013.09.001
- [53] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 9788086369075.
- [54] MANDAL, Subhash C., Vivekananda MANDAL a Anup Kumar DAS. Classification of Extraction Methods. *Essentials of Botanical Extraction* [online]. Indie: Elsevier, 2015, 2015, s. 83-136 [cit. 2021-5-15]. ISBN 9780128023259. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-802325-9.00006-9
- [55] DE RESENDE, Michele Fabri, Taila Figueredo BRASIL, Beata Eموke MADARI, Annibal Duarte PEREIRA NETTO a Etelvino Henrique NOVOTNY. Polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar amended soils: Long-term experiments in Brazilian tropical areas. *Chemosphere* [online]. 2018, **200**, 641-648 [cit. 2021-5-15]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2018.02.139
- [56] FABBRI, Daniele, Alessandro G. ROMBOLÀ, Cristian TORRI a Kurt A. SPOKAS. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar and biochar amended soil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2013, **103**, 60-67 [cit. 2021-5-15]. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2012.10.003
- [57] GONZALEZ, Javier M., Veera M. BODDU, Michael A. JACKSON, Bryan MOSER a Peter RAY. Pyrolysis of creosote-treated railroad ties to recover creosote and produce biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2020, **149** [cit. 2021-5-15]. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2020.104826
- [58] SHELLIE, R.A. Gas Chromatography. *Encyclopedia of Forensic Sciences* [online]. Austrálie: Elsevier, 2013, 2013, s. 579-585 [cit. 2021-5-17]. ISBN 9780123821669. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-382165-2.00245-2
- [59] ZÁRUBA, Kamil. *Analytická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. ISBN 978-80-7080-950-1.

- [60] *Zjednodušené schéma plynového chromatografu* [online]. Technická univerzita Ostrava, 2009 [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: [https://www.hgf.vsb.cz/export/sites/hgf/546/.content/galerie-souboru/Studijni-materialy/Navody\\_k\\_praktiku.pdf](https://www.hgf.vsb.cz/export/sites/hgf/546/.content/galerie-souboru/Studijni-materialy/Navody_k_praktiku.pdf)
- [61] SMITH, R Waddell. Mass Spectrometry. *Encyclopedia of Forensic Sciences* [online]. USA: Elsevier, 2013, 2013, s. 603-608 [cit. 2021-5-17]. ISBN 9780123821669. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-382165-2.00250-6
- [62] MATEJKA, Pavel. GC-MS. *Ústav analytické chemie VŠCHT Praha* [online]. Praha: VŠCHT, 2010 [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/anl/matejka/ACH2-04-kombinace1.pdf>
- [63] DE LA ROSA, José M., Marina PANEQUE, Isabel HILBER, Franziska BLUM, Heike E. KNICKER a Thomas D. BUCHELI. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar and biochar-amended agricultural soil from Southern Spain. *Journal of Soils and Sediments* [online]. 2016, **16**(2), 557-565 [cit. 2021-5-17]. ISSN 1439-0108. Dostupné z: doi:10.1007/s11368-015-1250-z
- [64] Comparison of European Biochar Certificate Version 4. 8 and IBI Biochar Standards Version 2.0. *INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE* [online]. USA, International Biochar Initiative, 2014 [cit. 2021-5-11]. Dostupné z: [https://www.biochar-international.org/wp-content/uploads/2018/04/IBI-EBC\\_comparison\\_Oct2014.pdf](https://www.biochar-international.org/wp-content/uploads/2018/04/IBI-EBC_comparison_Oct2014.pdf)
- [65] US EPA 3540. *Method 3540C: Soxhlet Extraction, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*. Verze C. USA: United States Environmental Protection Agency, 1996.
- [66] US EPA 8270. *Method 8270E: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*. Verze E. USA: United States Environmental Protection Agency, 2018.
- [67] US EPA 8082. *Method 8082A: Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Gas Chromatography, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*. Verze A. USA: United States Environmental Protection Agency, 2007.
- [68] US EPA 8275. *Method 8275A: Semivolatile Organic Compounds (PAHs and PCBs) in Soil/Sludges and Solid Wastes Using Thermal Extraction/Gas Chromatography/Mass Spectrometry (TE/GC/MS), part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*. Verze A. USA: United States Environmental Protection Agency, 1996.
- [69] *Zajištění jakosti ve forenzní analýze, rozhodovací analýza, legislativní aspekty* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~poustkaj/AMFA%20JH1%20QA.pdf>
- [70] *Guidance Document on the Estimation of LOD and LOQ for Measurements in the Field of Contaminants in Feed and Food* [online]. Brussels: European commission, c1995-2021 [cit. 2021-5-21]. Dostupné z: [https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/animal-feed-guidance\\_document\\_lod\\_en.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/animal-feed-guidance_document_lod_en.pdf)
- [71] DAI, Qianjin, Xuguang JIANG, Yunfan JIANG, Yuqi JIN, Fei WANG, Yong CHI, Jianhua YAN a Aihua XU. Temperature Influence and Distribution in Three Phases of PAHs in Wet Sewage Sludge Pyrolysis Using Conventional and Microwave Heating. *Energy & Fuels* [online]. 2014, **28**(5), 3317-3325 [cit. 2021-5-25]. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/ef5003638
- [72] LI, Yungui, Yang LIAO, Ye HE, Kun XIA, Shufeng QIAO a Qingdong ZHANG. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Concentration in Straw Biochar with different Particle Size. *Procedia Environmental Sciences* [online]. 2016, **31**, 91-97 [cit. 2021-5-27]. ISSN 18780296. Dostupné z: doi:10.1016/j.proenv.2016.02.012

- [73] DONG, Jie, Fan LI a Kechang XIE. Study on the source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during coal pyrolysis by PY–GC–MS. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2012, **243**, 80-85 [cit. 2021-5-27]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2012.09.073
- [74] ADHIKARI, Sushil, Hyungseok NAM a Jyoti P. CHAKRABORTY. Conversion of Solid Wastes to Fuels and Chemicals Through Pyrolysis. *Waste Biorefinery* [online]. Elsevier, 2018, 2018, s. 239-263 [cit. 2021-5-27]. ISBN 9780444639929. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-63992-9.00008-2

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

EBC	Evropský certifikát biouhlu
IBI	Mezinárodní iniciativa pro biouhel
PAHs	Polycyklické aromatické uhlovodíky
LPAHs	Nízkomolekulární polycyklické aromatické uhlovodíky
HPAHs	Vysokomolekulární polycyklické aromatické uhlovodíky
USEPA	Agentura pro ochranu životního prostředí
UV	Ultrafialové
ASTM	Americká společnost pro zkoušení a materiály
ÚKZÚZ	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský
PCBs	Polychlorované bifenylly
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
TMAH	Hydroxid tetramethyl amonný
TEAAc	Acetát tetramethyl amonný
TMSH	Hydroxid trimethylsulfoniový
TAAH	Hydroxid tetraalkylamoniový
GC-MS	Plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem
TOF	Průletový analyzátor
HMDS	Hexamethyldisilizan
PSE	Vysokotlaká extrakce rozpouštědlem
FID	Plamenově ionizačního detektoru
AdMaS	Advanced Materials, Structures and Technologies
d-PAHs	Deuterované polycyklické aromatické uhlovodíky
SIM	Monitorování vybraného iontu
LOD	Mez detekce

LOQ	Mez kvantifikace
ČOV	Čistírna odpadních vod
TIC	Celkový iontový chromatogram

## 8 PŘÍLOHY

*Tabulka 27: Srovnání analýzy přečištěného a nepřečištěného vzorku (B1A a B1B)*

	<b>Přečištěný (ng/g)</b>	<b>Nepřečištěný (ng/g)</b>
<b>Suma 16 PAHs (EPA)</b>	6247,2	6046,8
<b>Suma substituovaných naftalenů</b>	2882,8	4766,3
<b>N-sloučeniny</b>	3384,2	3636,4
<b>S-sloučeniny</b>	67,1	1218,1
<b>Sloučeniny s 2 cykly</b>	9569,7	9609,9
<b>Sloučeniny s 3 cykly</b>	2465,5	3105,6
<b>Sloučeniny se 4 cykly</b>	1340,1	1995,6
<b>Sloučeniny s 5 cykly</b>	616,6	2113,4
<b>Sloučeniny se 6 cykly</b>	287,5	392,2

*Tabulka 28: Srovnání analýzy přečištěného a nepřečištěného vzorku (B3A a B3B)*

	<b>Přečištěný (ng/g)</b>	<b>Nepřečištěný (ng/g)</b>
<b>Suma 16 PAHs (EPA)</b>	7107,5	6538,0
<b>Suma substituovaných naftalenů</b>	8217,5	2382,4
<b>N-sloučeniny</b>	12763,9	7002,2
<b>S-sloučeniny</b>	26,6	2960,7
<b>Sloučeniny s 2 cykly</b>	14155,6	8936,5
<b>Sloučeniny s 3 cykly</b>	16730,4	8803,7
<b>Sloučeniny se 4 cykly</b>	1123,5	1947,6
<b>Sloučeniny s 5 cykly</b>	303,6	891,1
<b>Sloučeniny se 6 cykly</b>	30,4	111,8

*Tabulka 29: Srovnání analýzy přečištěného a nepřečištěného vzorku (B8A a B8B)*

	<b>Přečištěný (ng/g)</b>	<b>Nepřečištěný (ng/g)</b>
<b>Suma 16 PAHs (EPA)</b>	4946,6	8747,4
<b>Suma substituovaných naftalenů</b>	10877,2	3958,5
<b>N-sloučeniny</b>	9395,7	7028,9
<b>S-sloučeniny</b>	105,9	1342,1
<b>Sloučeniny s 2 cykly</b>	25524,0	12661,0
<b>Sloučeniny s 3 cykly</b>	2976,3	7398,6
<b>Sloučeniny se 4 cykly</b>	1711,9	2493,9
<b>Sloučeniny s 5 cykly</b>	357,2	1021,9
<b>Sloučeniny se 6 cykly</b>	197,1	304,9



**Tabulka 30:** Průměrné koncentrace všech měřených PAHs ve vzorcích B1–B5

Název látky	B1 (ng/g)	B2 (ng/g)	B3 (ng/g)	B4 (ng/g)	B5 (ng/g)
Benzofuran	19	107	279	219	397
Indan	634	76	140	111	10
Inden	37		44	50	665
Naftalen	2213	2471	1824	1726	2969
Thionaften	614	1621	1356	529	1576
2-methylnaftalen	217	1142	362	4379	3431
Chinolin	1413	2875	1974	1261	5080
1-methylnaftalen	255	625	663	370	2168
Isochinolin	863	1659	1001	1054	2001
Indol	902	3209	11,77·10 <sup>3</sup>	3203	76,43·10 <sup>3</sup>
Bifenyl	875	1349	1576	982	6254
2,6-dimethylnaftalen	293	580	956	362	5036
Acenaftylen	47	103	112	67	171
Acenaften	97	88	379	81	84
Dibenzofuran	169	221	535	214	551
2,3,6-trimethylnaftalen	1255	785	1369	493	24,85·10 <sup>3</sup>
Fluoren	156	148	1130	320	691
Dibenzothiofen	29	31	138	108	51
Fenanthren	419	548	1176	1036	1210
Antracen	100	114	218	229	251
Akridin	14	30	52	26	42
Fenanthridin	67	33	21	57	55
Karbazol	1421	956	8644	1644	818
1-methylfenantren	264	208	361	327	384
Fluoranthren	377	186	305	470	266
Pyren	345	235	282	443	292
Benzo(a)antracen	250	176	269	266	152
Chrysen	607	398	569	328	362
Benzo[b]fluoranthren	250	189	138	223	97
7,12-dimethylbenzo[a]antracen	89	54	111	106	18
Benzo[k]fluoranthren	66	32	20	37	14
Benzo[e]pyren	170	103	16	64	68
Perylen		20	35	26	8
Benzo[a]pyren	35	8	20	26	9
3-methylcholanthren			60	93	
Dibenzo[a,h]antracen	844	667	307	118	164
Indeno[1,2,3-cd]pyren	151	95	35	109	48
Benzo[ghi]perylene	189	97	36	183	83

**Tabulka 31:** Průměrné koncentrace všech měřených PAHs ve vzorcích B6–B10

Název látky	B6 (ng/g)	B7 (ng/g)	B8 (ng/g)	B9 (ng/g)	B10 (ng/g)
Benzofuran	523	140	174	29	98
Indan	328	19	61	70	86
Inden	122	42	112	30	217
Naftalen	3242	684	1794	482	2447
Thionaften	1094	676	623	561	184
2-methylnaftalen	1021	287	669	340	10,01·10 <sup>3</sup>
Chinolin	2109	520	2201	569	2262
1-methylnaftalen	751	494	406	219	2312
Isochinolin	1445	355	2177	391	2199
Indol	897	1975	5051	1268	4388
Bifenyl	1257	346	2785	426	5531
2,6-dimethylnaftalen	250	207	986	96	1010
Acenaftylen	79	16	91	25	109
Acenaften	37	229	89	42	18
Dibenzofuran	167	332	327	61	352
2,3,6-trimethylnaftalen	342	802	2053	1294	1546
Fluoren	87	168	417	69	75
Dibenzothiofen	40	94	101	18	134
Fenanthren	609	416	1363	256	1223
Antracen	95	100	288	35	160
Akridin	42	63	51	38	29
Fenanthridin	31	45	87	60	56
Karbazol	963	2503	1887	821	725
1-methylfenantren	198	130	487	165	218
Fluoranthren	251	540	510	157	254
Pyren	278	646	562	123	105
Benzo(a)antracen	160	248	260	130	113
Chrysen	388	319	703	249	367
Benzo[b]fluoranthren	137	336	178	84	175
7,12-dimethylbenzo[a]antracen	227	163	69	39	38
Benzo[k]fluoranthren	859	126	43	47	37
Benzo[e]pyren	96	19	131	54	152
Perylen	13	9	38	18	22
Benzo[a]pyren	14	24	24	14	25
3-methylcholanthren		171			
Dibenzo[a,h]antracen		491	274	939	108
Indeno[1,2,3-cd]pyren	87	104	92	53	100
Benzo[ghi]perylene	144	195	159	81	204

**Tabulka 32:** Průměrné koncentrace všech měřených PAHs ve vzorcích B11–B15

Název látky	B11 (ng/g)	B12 (ng/g)	B13 (ng/g)	B14 (ng/g)	B15 (ng/g)
Benzofuran	50	959	136	51	111
Indan	269	760	205	35	26
Inden	41	346	147	119	176
Naftalen	902	10532	5530	2784	6375
Thionaftern	488	563	405	288	336
2-methylnaftalen	923	3744	5775	4232	7813
Chinolin	843	11878	9050	5142	6632
1-methylnaftalen	777	3135	7257	10790	16696
Isochinolin	651	11022	9091	9557	12082
Indol	2210	720	898	3432	1499
Bifenyl	640	3289	4147	6140	7933
2,6-dimethylnaftalen	189	1344	1705	3485	5826
Acenaftylen	42	76	49	59	39
Acenaftern	42	55	44	66	22
Dibenzofuran	140	169	113	191	464
2,3,6-trimethylnaftalen	770	5021	2300	9759	4218
Fluoren	107	238	311	446	614
Dibenzothiofen	146	102	52	60	30
Fenanthren	404	1062	776	790	974
Antracen	100	307	221	234	278
Akridin	54	118	86	88	46
Fenanthridin	0	147	108	87	60
Karbazol	1408	940	612	900	483
1-methylfenantren	228	526	335	465	291
Fluoranthren	476	249	163	167	125
Pyren	449	430	277	244	201
Benzo(a)antracen	305	977	607	432	220
Chrysen	697	986	612	443	224
Benzo[b]fluoranthren	308	188	126	100	49
7,12-dimethylbenzo[a]antracen	114	30	19	16	10
Benzo[k]fluoranthren	61	26	17	15	9
Benzo[e]pyren	38	248	159	120	53
Perylen	51	257	12	13	8
Benzo[a]pyren	46	20	13	13	8
3-methylcholanthren	251	136	25	104	
Dibenzo[a,h]antracen	758	156	102	76	39
Indeno[1,2,3-cd]pyren	200	104	74	72	41
Benzo[ghi]perylen	321	260	150	146	51

**Tabulka 33:** Průměrné koncentrace všech měřených PAHs ve vzorcích B16–B20

Název látky	B16 (ng/g)	B17 (ng/g)	B18 (ng/g)	B19 (ng/g)	B20 (ng/g)
Benzofuran	94	37	83	462	947
Indan	91	16	75	309	610
Inden	189	77	173	268	420
Naftalen	$11,15 \cdot 10^3$	6044	8190	9292	7419
Thionaften	689	398	783	930	678
2-methylnaftalen	4756	5889	7242	2955	871
Chinolin	$18,3 \cdot 10^3$	$27,42 \cdot 10^3$	$11,6 \cdot 10^3$	$10,74 \cdot 10^3$	4816
1-methylnaftalen	Nezměřen	Nezměřeno	Nezměřeno	Nezměřeno	161
Isochinolin	$1484 \cdot 10^3$	$20,93 \cdot 10^3$	$10,75 \cdot 10^3$	$10,26 \cdot 10^3$	3834
Indol	1740	1424	1160	1782	413
Bifenyl	6778	$13,23 \cdot 10^3$	6024	4413	1226
2,6-dimethylnaftalen	5181	$11,11 \cdot 10^3$	3425	1335	437
Acenaftylen	103	95	87	207	119
Acenaften	44	52	43	158	108
Dibenzofuran	315	399	162	182	158
2,3,6-trimethylnaftalen	4621	8292	4379	3930	641
Fluoren	621	419	405	592	336
Dibenzothiofen	65	52	116	218	100
Fenanthren	1308	1296	1134	1196	616
Antracen	404	359	301	339	171
Akridin	81	59	104	133	67
Fenanthridin	231	191	306	290	195
Karbazol	757	745	706	1507	1156
1-methylfenantren	533	600	492	738	407
Fluoranthren	213	194	240	256	150
Pyren	370	292	382	396	218
Benzo(a)antracen	358	234	391	449	209
Chrysen	680	346	911	1016	426
Benzo[b]fluoranthren	121	87	204	281	174
7,12-dimethylbenzo[a]antracen	26	16	29	40	29
Benzo[k]fluoranthren	25	20	30	39	34
Benzo[e]pyren	133	80	197	269	140
Perylen					
Benzo[a]pyren	7	3	9	14	9
3-methylcholanthren				224	
Dibenzo[a,h]antracen	84	44	96	52	79
Indeno[1,2,3-cd]pyren	67	47	73	142	97
Benzo[ghi]perylene	135	99	194	546	329

**Tabulka 34:** Průměrné koncentrace všech měřených PAHs ve vzorcích B21–B23 a G1–G2

Název látky	B21 (ng/g)	B22 (ng/g)	B23 (ng/g)	G1 (ng/g)	G2 (ng/g)
Benzofuran	387	1752	1201	150	951
Indan	378	255	389	1315	595
Inden	638	179	299	35	102
Naftalen	5715	9553	7961	$11,10 \cdot 10^3$	$16,57 \cdot 10^3$
Thionaften	572	542	682	177	209
2-methylnaftalen	4186	706	2300	4752	1023
Chinolin	6669	6284	$12,24 \cdot 10^3$	$18,48 \cdot 10^3$	$14,10 \cdot 10^3$
1-methylnaftalen	4823	344	1886	1855	1001
Isochinolin	6449	3900	8346	12454	8590
Indol	2828	84	884	8650	509
Bifenyl	5786	1458	3742	6847	2370
2,6-dimethylnaftalen	2889	563	2112	4286	1319
Acenaftylen	93	71	105	283	195
Acenaften	85	40	77	310	174
Dibenzofuran	232	311	300	314	285
2,3,6-trimethylnaftalen	8201	352	1986	2801	590
Fluoren	622	362	539	1092	689
Dibenzothiofen	138	62	72	25	18
Fenanthren	1052	983	950	926	1104
Antracen	363	324	388	305	352
Akridin	90	36	48	32	41
Fenanthridin	112	59	67	80	95
Karbazol	1021	521	650	896	861
1-methylfenantren	585	412	434	262	418
Fluoranthren	264	147	165	160	337
Pyren	358	222	250	253	645
Benzo(a)antracen	241	141	153	99	204
Chrysen	502	241	271	114	213
Benzo[b]fluoranthren	101	48	50	46	74
7,12-dimethylbenzo[a]antracen	21	9	8	12	18
Benzo[k]fluoranthren	16	8	7	10	13
Benzo[e]pyren	123	54	59	49	75
Perylen	14	8	6		13
Benzo[a]pyren	16	7	8	5	8
3-methylcholanthren	93	26	81		
Dibenzo[a,h]antracen	43	37	28	16	27
Indeno[1,2,3-cd]pyren	71	16	29	44	48
Benzo[ghi]perylene	168	69	72	71	79

**Tabulka 35:** Průměrné koncentrace všech měřených PAHs ve vzorcích G3–G6

Název látky	G3 (ng/g)	G4 (ng/g)	G5 (ng/g)	G6 (ng/g)
Benzofuran	1159	252	154	82
Indan	631	315	143	1060
Inden	295	72	286	24
Naftalen	15,14·10 <sup>3</sup>	8770	17,05·10 <sup>3</sup>	12,96·10 <sup>3</sup>
Thionaften	281	96	115	286
2-methylnaftalen	4687	4914	12,90·10 <sup>3</sup>	1968
Chinolin	23,90·10 <sup>3</sup>	23,17·10 <sup>3</sup>	55,53·10 <sup>3</sup>	20,73·10 <sup>3</sup>
1-methylnaftalen	4126	4337	6774	2278
Isochinolin	19,06·10 <sup>3</sup>	17,33·10 <sup>3</sup>	38,32·10 <sup>3</sup>	13,75·10 <sup>3</sup>
Indol	3826	3831	34,79·10 <sup>3</sup>	2208
Bifenyl	7065	12,57·10 <sup>3</sup>	26,40·10 <sup>3</sup>	2976
2,6-dimethylnaftalen	4913	7783	19,14·10 <sup>3</sup>	2628
Acenaftylen	323	237	331	93
Acenaften	418	229	226	166
Dibenzofuran	385	461	305	116
2,3,6-trimethylnaftalen	5506	4686	22,89·10 <sup>3</sup>	2393
Fluoren	1544	1410	1021	496
Dibenzothiofen	19	16	14	13
Fenanthren	1685	1305	830	631
Antracen	566	418	257	254
Akridin	95	41	29	46
Fenanthridin	125	65	49	78
Karbazol	1125	920	593	690
1-methylfenantren	1731	502	263	286
Fluoranthren	398	208	210	183
Pyren	553	320	350	310
Benzo(a)antracen	238	145	98	185
Chrysen	222	131	94	191
Benzo[b]fluoranthren	112	58	57	95
7,12-dimethylbenzo[a]antracen	26	13	12	24
Benzo[k]fluoranthren	32	21	19	26
Benzo[e]pyren	101	48	42	98
Perylen	30		38	26
Benzo[a]pyren	11	6	38	11
3-methylcholanthren	26		44	
Dibenzo[a,h]antracen	121	77	73	97
Indeno[1,2,3-cd]pyren	79	50	61	70
Benzo[ghi]perylene	124	72	81	101

**Tabulka 36:** Výsledné koncentrace všech měřených PAHs ve všech vzorcích Sonnenerde (B\_S)

Název látky	B_S <0,5 mm (ng/g)	B_S 0,5–2 mm (ng/g)	B_S 2–4 mm (ng/g)	B_S >4 mm (ng/g)
Benzofuran	44		58	
Indan	39	6	21	49
Inden	190		18	12
Naftalen	3382	3308	2978	1796
Thionaften	69	37	31	19
2-methylnaftalen	6000	1698	1217	217
Chinolin	7845	2207	1804	437
1-methylnaftalen	3065	798	363	73
Isochinolin	4820	1334	1041	242
Indol	3585	695	392	35
Biphenyl	7443	2263	1707	397
2,6-dimethylnaftalen	1702	668	465	82
Acenaftalen	264	192	188	68
Acenaften	59	47	48	29
Dibenzofuran	556	527	492	254
2,3,6-trimethylnaftalen	988	313	212	21
Fluoren	300	223	207	52
Dibenzothiofen	21	16	13	8
Fenanthren	1185	955	974	436
Antracen	273	220	223	97
Akridin	29	21	22	7
Fenanthridin	29	20	20	9
Karbazol	165	124	128	47
1-methylfenantren	137	95	106	31
Fluoranthren	481	362	413	142
Pyren	504	367	405	141
Benzo(a)antracen	186	146	150	52
Chrysen	259	205	214	73
Benzo[b]fluoranthren	241	188	247	59
7,12-dimethylbenzo[a]antracen	44	34	34	19
Benzo[k]fluoranthren	62	51	62	10
Benzo[e]pyren	159	126	162	45
Perylen	29	23	25	11
Benzo[a]pyren	25	18	26	3
3-methylcholanthren				
Dibenzo[a,h]antracen	43	35	58	
Indeno[1,2,3-cd]pyren	70	43	40	5
Benzo[ghi]perylene	103	56	85	8

**Tabulka 37:** Výsledné koncentrace všech měřených PAHs ve všech vzorcích Novoterra (B\_N)

Název látky	B_N <0,5 mm (ng/g)	B_N 0,5–2 mm (ng/g)	B_N 2–4 mm (ng/g)	B_N >4 mm (ng/g)
Benzofuran	700	253		
Indan	118	41	123	107
Inden	33		31	35
Naftalen	1348	3111	4367	3423
Thionaften	20	27	25	19
2-methylnaftalen	116	1718	325	111
Chinolin	725	5557	2047	1349
1-methylnaftalen	54	398	55	10
Isochinolin	294	1736	509	323
Indol	49	686	39	40
Bifenyl	266	4710	1067	672
2,6-dimethylnaftalen	153	2226	249	156
Acenaftylen	56	63	43	25
Acenaften	25	30	32	11
Dibenzofuran	211	622	878	469
2,3,6-trimethylnaftalen	50	943	87	32
Fluoren	89	180	166	70
Dibenzothiofen	10	10	15	4
Fenanthren	304	589	839	300
Antracen	55	122	162	70
Akridin	8	8	11	4
Fenanthridin	6	9	7	4
Karbazol	36	79	75	27
1-methylfenantren	113	162	137	64
Fluoranthen	79	167	185	54
Pyren	76	156	182	57
Benzo(a)antracen	26	64	75	25
Chrysen	35	86	92	26
Benzo[b]fluoranthen	14	79	91	22
7,12-dimethylbenzo[a]antracen	8	16	17	6
Benzo[k]fluoranthen	7	20	26	5
Benzo[e]pyren	25	58	68	19
Perylen	8	9	10	5
Benzo[a]pyren	3	6	6	
3-methylcholanthren				
Dibenzo[a,h]antracen		11	9	
Indeno[1,2,3-cd]pyren	6	24	20	5
Benzo[ghi]perylene	21	36	34	17



**Tabulka 38:** Výsledné koncentrace všech měřených PAHs ve všech vzorcích Basna (B\_B) a Enwerk (B\_E)

Název látky	B_B <2 mm (ng/g)	B_B >2 mm (ng/g)	B_E <2 mm (ng/g)	B_E >2 mm (ng/g)
Benzofuran			30	
Indan		3651	140	48
Inden	510	708		
Naftalen	1586	3120	6858	2920
Thionaften	1305	2177	9	594
2-methylnaftalen			63	
Chinolin	1416	1456	367	892
1-methylnaftalen				
Isochinolin	812	442	159	384
Indol	679	505	7	
Bifenyl	3989	1096	576	2966
2,6-dimethylnaftalen	2430	187	27	53
Acenaftylen	35	28	58	42
Acenaften	19	25	207	131
Dibenzofuran	213	541	261	313
2,3,6-trimethylnaftalen	9546	3767	11	91
Fluoren	32	188	27	24
Dibenzothiofen	19	5	7	4
Fenanthren	477	234	819	531
Antracen	63	53	45	41
Akridin	7	4	3	3
Fenanthridin	3	3	3	4
Karbazol	25	18	8	11
1-methylfenantren	24	24	23	30
Fluoranthen	222	72	3242	1376
Pyren	160	65	3463	1571
Benzo(a)antracen	45	22	380	219
Chrysen	44	23	388	221
Benzo[b]fluoranthen	76	31	492	237
7,12-dimethylbenzo[a]antracen	56	33	12	8
Benzo[k]fluoranthen	22	6	103	93
Benzo[e]pyren	50	13	314	
Perylen	9	2		
Benzo[a]pyren	7	3	71	
3-methylcholanthren		38		
Dibenzo[a,h]antracen				
Indeno[1,2,3-cd]pyren				
Benzo[ghi]perylen	26	15		

**Tabulka 39:** Výsledné koncentrace všech měřených PAHs ve všech vzorcích Káňa (B\_K) a Zera (B\_Z)

Název látky	B_K <2 mm (ng/g)	B_K >2 mm (ng/g)	B_Z <2 mm (ng/g)	B_Z >2 mm (ng/g)
Benzofuran	166	40		
Indan	22	39		
Inden	16	2832		10
Naftalen	1979	799	366	540
Thionaften	146	22	115	323
2-methylnaftalen	1019	71		3270
Chinolin	1219	147	200	587
1-methylnaftalen	646	109	140	
Isochinolin	1001	144	137	299
Indol	106	53	220	128
Bifenyl	1771	131	350	641
2,6-dimethylnaftalen	476	37	113	112
Acenaftylen	37	16	18	25
Acenaften	12	11	16	12
Dibenzofuran	371	86	84	91
2,3,6-trimethylnaftalen	250	28	236	144
Fluoren	140	63	66	30
Dibenzothiofen	16	6	15	10
Fenanthren	655	231	474	379
Antracen	173	52	56	43
Akridin	18	5	25	16
Fenanthridin	20	4	32	27
Karbazol	267	92	242	206
1-methylfenantren	71	14	131	107
Fluoranthren	190	56	160	129
Pyren	216	47	327	320
Benzo(a)antracen	130	26	260	213
Chrysen	121	27	255	207
Benzo[b]fluoranthren	93	31	46	39
7,12-dimethylbenzo[a]antracen	12	4	6	5
Benzo[k]fluoranthren	15	5	6	5
Benzo[e]pyren	64	13	55	55
Perylen	11	3	10	8
Benzo[a]pyren	9	3	9	10
3-methylcholanthren				
Dibenzo[a,h]antracen	69			
Indeno[1,2,3-cd]pyren	37	20		
Benzo[ghi]perylene	45	19	47	41

**Tabulka 40:** Seznam všech vybraných skupin a jejich zástupců pro vzorek biouhlu z gastroodpadu

Název sloučeniny	Similarita (-)	Retenční čas (s)	Plocha píku (-)	Výška píku (-)
<b>Polychlorované bifenyl</b>				
1,1'-Biphenyl, 2,2',6-trichloro-	867	904; 1,475	1089922	110695
1,1'-Biphenyl, 2,3,4-trichloro-	885	964; 1,535	3389697	238648
1,1'-Biphenyl, 2',3,5-trichloro-	822	972; 1,600	1635292	125877
1,1'-Biphenyl, 2,3',4,6-Tetrachloro-	809	1084; 1,745	2047496	128717
<b>Nitrily</b>				
4-Benzyloxybenzonitrile	809	544; 0,825	836455	56170
Decanenitrile	889	616; 1,195	2911342	209078
Benzonitrile, 2-(methylamino)-	862	652; 1,645	5841371	370302
Decanenitrile	897	692; 1,205	25012313	1068761
1-Naphthalenecarbonitrile	882	716; 1,525	19787023	1174831
2-Naphthalenecarbonitrile	831	736; 1,525	16569705	1028475
Tetradecanenitrile	873	832; 1,225	34072652	1326800
Hexadecanenitrile	901	960; 1,410	1856969	53373
Heptadecanenitrile	873	1024; 1,315	876535	75759
Oleanitrile	851	1076; 1,440	922827	46808
Octadecanenitrile	824	1092; 1,415	6588272	250353
9-Anthracenecarbonitrile	829	1124; 2,210	6958296	287957
Nonadecanenitrile	861	1160; 1,415	176897	17305
Eicosanenitrile	866	1376; 1,555	5072688	382526
<b>Amidy</b>				
Formamide, N-phenyl-	887	568; 1,530	3554040	227141
Benzamide	950	580; 1,590	13823076	885857
Benzamide, 2-methyl-	820	620; 1,555	773416	66075
Benzeneacetamide	891	624; 1,600	10340298	656690
Benzamide, 4-methyl-	837	656; 1,595	1404226	127464
Phenylpropanamide	879	712; 1,620	2010241	151882
Hexanamide	811	736; 1,345	5738141	436966
Nonanamide	875	872; 1,345	15891697	1212937
Tetradecanamide	871	1004; 1,460	35169335	1905635
N-Methyldodecanamide	872	1028; 1,425	17058613	1437483
Dodecanamide	875	1136; 1,575	28004346	1593655
N,N-Dimethyldodecanamide	833	1192; 1,525	19615375	1739807
9-Octadecenamide, (Z)-	844	1276; 1,755	52196846	1964391
Octadecanamide	820	1740; 2,015	6442333	527967
<b>Indoly</b>				
1H-Indole, 3-methyl-	866	628; 1,485	24863563	2182745
3-(Hydroxyimino)-6-methylindolin-2-one	835	640; 1,605	662120	33760
1H-Isoindole-1,3(2H)-dione, 2-methyl-	905	656; 1,500	10790873	725217
1H-Indole, 2,3-dimethyl-	810	704; 1,485	10583441	774965
Indole-2-carboxaldehyde	841	708; 1,565	1889119	104451
1H-Indole, 6-methoxy-	802	752; 1,670	6096093	423586
1H-Indole-2,3-dione, 1-methyl-	806	800; 1,695	2615734	177081
1H-Indole-5-carbonitrile	877	852; 1,795	933080	73703
Indole-5-aldehyde	801	912; 1,960	1297440	85823
9H-Pyrido[3,4-b]indole	910	1032; 2,160	14193605	730297

**Tabulka 41:** Seznam všech vybraných skupin a jejich zástupců pro vzorek biouhlu z gastroodpadu (pokračování)

Benz(cd)indol-2(1H)-one, 1-methyl-	818	1048; 2,095	3739806	184320
3-Methyl-2-phenylindole	864	1096; 2,130	6675804	269533
1H-Indole, 2-phenyl-	870	1100; 2,255	10940911	578575
<b>Pyreny</b>				
4-Azapyrene	864	1168; 2,360	10450877	395402
Pyrene, 1-methyl-	926	1244; 2,355	56880640	1972896
Pyrene, 1,3-dimethyl-	872	1316; 2,380	23467741	758799
10-Methylbenzo(a)pyrene	802	1752; 3,575	1825236	57532
<b>Sírné sloučeniny</b>				
Benzenesulfonamide, N-butyl-	879	896; 1,575	25234734	1173283
Benzenesulfonanilide	830	1060; 2,165	1014580	66499
<b>Bifenyly</b>				
1,1'-Biphenyl, 2-methyl-	888	636; 1,325	7634763	805825
Biphenylene	854	688; 1,470	23594496	1959413
1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	890	712; 1,360	6997468	558319
2,2'-Dimethylbiphenyl	861	716; 1,335	3169130	284899
[1,1'-Biphenyl]-4-carboxaldehyde	886	828; 1,470	11900252	578482
3-Hydroxybiphenyl	805	848; 1,560	3356002	219631
<b>Fenoly</b>				
Phenol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	853	552; 1,260	35152754	2992223
Phenol, 4-ethyl-3-methyl-	810	556; 1,315	1997111	150577
Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	914	704; 1,245	12669396	1442752
o-Dodecylphenol	807	1116; 1,505	3708295	253314
Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-	828	1492; 2,070	4114300	257814
<b>Fenanthreny</b>				
Phenanthrene, 1-methyl-	824	1004; 1,765	76803589	2817657
Phenanthrene, 2,5-dimethyl-	856	1064; 1,785	12334532	506249
Phenanthrene, 1,7-dimethyl-	897	1084; 1,860	33221522	1000810
Phenanthrene, 3,6-dimethyl-	838	1100; 1,925	8959518	305959
Phenanthrene, 4,5-dimethyl-	897	1112; 1,950	10621584	409935
8-Isopropyl-1,3-dimethylphenanthrene	830	1260; 1,965	4769078	214271
<b>Naftaleny</b>				
Naphthalene, 6-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-	806	576; 1,220	12227022	903738
Naphthalene, 1-ethyl-	895	640; 1,330	25574773	1518059
Naphthalene, 2,6-dimethyl-	937	648; 1,325	37275172	2685107
Naphthalene, 2,3-dimethyl-	894	688; 1,385	19274663	1579341
Naphthalene, 1-propyl-	895	708; 1,335	16768797	1429660
Naphthalene, 2-(1-methylethyl)-	846	712; 1,340	6198712	621134
2-Naphthalenecarboxaldehyde	912	724; 1,530	15456181	904768
Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	883	732; 1,350	13917797	966996
Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	923	752; 1,355	32169714	2562147
Naphthalene, 1-(2-propenyl)-	815	792; 1,455	25641349	1588626
2,6-Diisopropyl-naphthalene	843	860; 1,320	19200255	1384382
Naphthalene, 1-hexyl-	822	920; 1,355	5983719	411258
Naphthalene, 1-isocyanato-	802	976; 2,000	4326475	258399
Naphthalene, 2-phenyl-	863	1032; 1,785	6962575	280994

**Tabulka 42:** Seznam všech vybraných skupin a jejich zástupců pro vzorek biouhlu z gastroodpadu  
(pokračování 2)

Benzeny				
Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-	805	552; 1,235	3259426	185396
1,2-Benzenedicarboxylic acid	875	572; 1,490	3773494	313945
Benzene, heptyl-	887	604; 1,160	10035189	855378
1-Methyl-2-n-hexylbenzene	830	608; 1,165	13810558	1210081
2,5-Dibenzoyloxynitrobenzene	832	668; 0,830	201157	18766
Benzene, octyl-	908	680; 1,175	9536682	729613
Benzene, (1-methylheptyl)-	827	684; 1,185	17100194	1180164
Benzene, 1-methyl-3-(phenylmethyl)-	871	740; 1,370	18537063	1522462
Benzene, nonyl-	840	752; 1,185	50682995	2919227
Benzene, (1-butylheptyl)-	864	792; 1,160	28255412	2450702
Benzene, (1-propyloctyl)-	868	800; 1,160	547131	53563
Benzene, decyl-	830	824; 1,200	5218548	282370
Benzene, (1-methylnonyl)-	836	828; 1,190	8007469	461594
Benzene, (1-butyloctyl)-	829	856; 1,165	836095	75417
Benzene, (1-propylnonyl)-	801	864; 1,170	417926	35571
Benzene, (1-methyldecyl)-	801	892; 1,200	4834501	278931
Benzenesulfonamide, N-butyl-	879	896; 1,575	25234734	1173283
Benzene, (1-pentyloctyl)-	804	916; 1,185	701627	57158
Benzene, (1-methyldodecyl)-	839	968; 1,240	21440728	1013758
Benzene, 1-methyl-4-[(4-	827	1220; 1,995	9327980	476341
Karboxylové kyseliny a jejich estery				
Decanoic acid, methyl ester	828	564; 1,120	4965166	565680
1,2-Benzenedicarboxylic acid	875	572; 1,490	3773494	313945
n-Decanoic acid	904	588; 1,185	18989906	1649610
Oxalic acid, di(cyclohexylmethyl) ester	801	636; 1,085	8918394	774882
Decanoic acid, trimethylsilyl ester	815	660; 1,085	322160	45393
Benzoic acid, p-tert-butyl-	809	692; 1,325	4711634	374248
Dodecanoic acid, methyl ester	879	712; 1,140	14284755	1353190
Dodecanoic acid	890	736; 1,200	13751913	1344748
Benzoic acid, 2-hydroxy-, pentyl ester	860	760; 1,270	10068426	1110949
Dodecanoic acid, trimethylsilyl ester	832	796; 1,095	448766	56438
Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester	834	844; 1,275	4909368	328231
Tetradecanoic acid, trimethylsilyl ester	812	920; 1,120	504871	60657
1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	892	936; 1,405	6715135	279149
Hexadecanoic acid, methyl ester	914	972; 1,220	2247276	121611
Phthalic acid, hexyl heptyl ester	852	996; 1,535	1070875	32088
Hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester	812	1044; 1,195	5990779	704459
4-tert-Butylbenzoic acid hydrazide	814	1060; 1,605	5867815	403322
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	842	1084; 1,330	11279771	958671
Oleic Acid	868	1112; 1,410	3601962	289320
Octadecanoic acid	897	1124; 1,385	19499750	1382339
Decanedioic acid, dibutyl ester	840	1128; 1,435	4190780	310894
2-Propenoic acid, 3-(4-methoxyphenyl)-, 2-ethylhexyl ester	858	1132; 1,640	2749051	158994

**Tabulka 43:** Seznam všech vybraných skupin a jejich zástupců pro vzorek biouhlu z gastroodpadu (pokračování 3)

Benzoic acid, tridecyl ester	876	1232; 1,560	5211267	278000
Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	909	1284; 1,485	27625678	1692221
Oxalic acid, butyl cyclohexylmethyl ester	856	1320; 1,405	3415485	178239
Hexanoic acid, 2-ethyl-, hexadecyl ester	839	1340; 1,400	636468	69643
Hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester	848	1376; 1,775	46737047	2224105
Octadecanoic acid, 2,3-dihydroxypropyl	875	1528; 1,875	29944735	1636873
1,3-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	869	1544; 1,705	3482134	214852
Phthalic acid, 6-methylhept-2-yl nonyl	828	1596; 1,935	2,37E+08	9653880
Phthalic acid, hept-2-yl nonyl ester	843	1660; 2,010	5281677	203067
Oxalic acid, allyl octadecyl ester	841	1852; 1,605	95551888	2153593
Isophthalic acid, di(3,3-dimethylbut-2-yl)	868	2384; 0,585	2102267	65178
<b>Polycyklické aromatické uhlovodíky</b>				
Indole	925	556; 1,480	15738351	1569599
Biphenyl	935	628; 1,355	27337003	1935924
Acenaphthene	891	712; 1,445	14836852	1183365
Dibenzofuran	891	732; 1,445	38815814	2671923
Fluorene	913	780; 1,470	55069576	3210598
Anthracene	807	916; 1,640	2815870	73603
Phenanthrene	936	924; 1,620	45462267	2119858
Carbazole	922	944; 1,805	19836294	1067839
Fluoranthene	865	1100; 2,035	38856494	1352390
Pyrene	923	1140; 2,200	97967715	3279545
Benzo[ghi]perylene	884	1904; 0,475	411979	16755
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	803	1984; 1,510	395965	12628

**Tabulka 44:** Seznam všech vybraných skupin a jejich zástupců pro komerční vzorek (B\_Káňa) po druhém kroku termochemolýzy

Název sloučeniny	Similarita (-)	Retenční čas (s)	Plocha píku (-)	Výška píku (-)
<b>Karboxylové kyseliny</b>				
Propanoic acid, 2-methyl-	820	370,083	239308	3492,2
Butanoic acid	859	404,249	1605591	15707
Butanoic acid, 3-methyl-	834	483,303	758716	11374
Pentanoic acid	828	714,738	237207	2028,5
<b>Kyslíkaté heterocykly</b>				
2(5H)-Furanone	913	617,169	2427907	30844
Butyrolactone	860	621,232	331917	4792,3
2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	853	639,347	850252	10024
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	831	820,832	358569	5160,5
2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	908	939,38	718610	11360
<b>Amidy</b>				
Acetamide	948	394,858	4893611	27049
Formamide, N,N-dimethyl-	816	426,493	411824	5255,2
N,N-Dimethylacetamide	957	553,699	188692	1785,1
Benzenesulfonamide, N-butyl-	873	1636,02	28204	1002,4
<b>Imidy</b>				
Glutarimide	894	1112,54	156351	2472,8
Phthalimide	861	1471,25	20780	525,36
<b>Aminy</b>				
Benzenamine, 4-octyl-N-(4-octylphenyl)-	869	1819,97	1484641	25714
<b>Areny</b>				
Toluene	948	408,645	8837887	119696
<b>n-alkany</b>				
Eicosane, 2-methyl-	867	1649,67	1471424	11152
Hentriacontane	941	1694,76	6067228	152641